

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE CAVITÉS ORGANIQUES À  
MODES DE GALERIE

TASSADIT AMRANE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)

JUILLET 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE CAVITÉS ORGANIQUES À MODES DE  
GALERIE

Présenté par : AMRANE Tassadit

en vue de l'obtention du diplôme de : Maitrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme SANTATO Clara, Ph. D., présidente

M. PETER Yves-Alain, Dr. Sc., membre et directeur de recherche

M. SILVA Carlos, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. LEONELLI Richard, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*A mes parents,*

## REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de recherche, le professeur Yves-Alain Peter, en plus de m'avoir fait confiance en me prenant en maîtrise dans son groupe, il m'a permis de découvrir le monde de la recherche et de me le faire apprécier. J'ai pu grâce à lui passer deux années dans un milieu de travail stimulant entourée de personnes aussi intéressantes qu'agréables. Je souhaiterai ensuite remercier mon co-directeur de recherche, le professeur Carlos Silva, l'instigateur du projet, pour m'avoir fait découvrir le monde des matériaux organiques et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au laboratoire des sciences des matériaux de l'ICL, dirigé par le docteur Natalie Stingelin, que je tiens aussi à remercier pour les 4 mois enrichissants que j'ai passés au sein de son groupe. Merci au professeur Richard Leonelli pour m'avoir laissé utiliser son laboratoire à ma guise et à Colin Nadeau-Brosseau pour sa disponibilité, sa patience, et pour m'avoir si souvent prêté son œil expérimenté à l'alignement optique.

Des membres du laboratoire de microphotonique, j'aimerais commencer par remercier les membres du groupe des microcavités. Les anciens, Samir Saïdi, Cécilia La Mela et Ahmad Hayet qui m'ont formée et aidée sur la première partie du projet, pour les manipulations en salle blanche et la caractérisation des cavités en champ proche. Ainsi que les actuels, Francis Vanier pour son aide omniprésente dans le projet, dans la compréhension du fonctionnement des cavités à modes de galerie et pour les litres de café bus en sa compagnie. Pablo Bianucci, pour sa disponibilité et son aide précieuse dans la caractérisation des cavités en champ lointain. Ainsi que Hala Ghali, pour son amitié et sa présence féminine réconfortante. Aussi, un petit mot de remerciement bien mérité pour l'autre groupe du laboratoire, la Fabry-Pérot *team*, avec Raphael St-Gelais, Alexandre Poulin et Antoine Leblanc-Hotte qui par leur bonne humeur quotidienne ont contribué pour beaucoup à l'agréable climat de travail au bureau.

Le projet n'aurait jamais abouti sans l'aide des membres du LMF, j'ai nommé, Marie-Hélène Bernier, Alireza H. Mesgar, Christophe Clément et Xavier Perraton, dont je tiens à tous les remercier sincèrement pour les nombreuses formations qu'ils m'ont données, ainsi que pour leur partage sans limite de temps et d'expertise en salle blanche.

Je tiens aussi à remercier ma famille, mes parents, Ghania et Ahmed, pour absolument tout, et entre autre pour avoir tout laissé et être venus pour nous au Québec. À mes sœurs, Aicha, Ourida et Mouni qui me supportent aux quotidiens, m'encouragent des fois et me divertissent souvent.

Enfin, merci à Menad pour son soutien constant et indéfectible, mais surtout, pour avoir lu ce mémoire sans y avoir été directement obligé.

## RÉSUMÉ

Ce projet de maitrise, réalisé au sein du laboratoire de microphotonique, a pour objectif de combiner l'efficacité photoluminescente d'un matériau organique semi-conducteur avec la capacité de confinement des cavités à modes de galerie. L'application visée avec ce système résonateur-polymère est l'étude de l'interaction lumière-matière. Particulièrement, l'interaction forte entre un photon de cavité et un exciton crée dans le semi-conducteur afin d'être utilisé comme milieu pour la création d'un condensat de Bose-Einstein de polaritons.

La réalisation de ce projet s'articule autour de deux approches, la première est le couplage de la photoluminescence d'un matériau organique semi-conducteur dans les modes de résonance d'une cavité en oxyde de silicium, et la deuxième approche est de développer un procédé de fabrication pour des cavités à modes de galerie avec le matériau organique intégré.

Le couplage de la photoluminescence dans le résonateur se fait grâce à des microsphères recouvertes de matériau organique. Les pics de résonances obtenus dans le spectre d'émission du copolymère ont permis de confirmer l'interaction possible entre sa photoluminescence et les cavités optiques fabriquées au sein du laboratoire.

Le développement d'un procédé de fabrication pour des résonateurs en forme de disque avec un matériau organique s'est heurté à la difficulté de ne pas altérer le semi-conducteur lors des étapes de photolithographie. La solution a été d'utiliser un polymère de structuration, transparent dans le spectre d'absorption et d'émission du matériau organique semi-conducteur, et qui le protège lors des étapes de développement et de gravure. Les cavités à modes de galerie fabriquées montrent un facteur de qualité pouvant atteindre  $5 \times 10^4$ , leur caractérisation en tant que cavités passives laisse prévoir une utilisation prochaine de ces cavités en mode actif pour autant que la détection en champ lointain soit assez précise pour focaliser l'objectif de récolte sur le bord des cavités organiques où l'émission a lieu.

## ABSTRACT

The aim of this master project is to combine the high quality factor of whispering gallery optical microcavities with the high photoluminescence efficiency of conjugated polymers. These polymer-cavity composite systems have a great potential for studying the interaction of light and matter in the strong coupling regime. In particular, this system would offer a great opportunity to create a Bose-Einstein condensate of polaritons, the quasi-particles made from a strong interaction between excitons and photons. Organic semiconductors, with their large delocalized excitons, coupled to good whispering gallery cavities with high quality factors and small volumes are an ideal system for this purpose.

Two approaches toward this end were explored: in the first approach a pre-existing dielectric whispering gallery cavity was coated with a thin film of conjugated polymer, while in the second one the whispering gallery cavity was fabricated directly with the organic semi-conductor.

For testing the first approach, a silica microsphere was dip-coated with copolymer, and the interaction between the whispering gallery modes in the microcavity and the copolymer was studied using photoluminescence spectroscopy. The well-defined resonances obtained at the emission wavelength of the organic material confirm the effective coupling between the photoluminescence and the modes of the cavity.

In the second approach, we developed a process to fabricate microdisk cavities with the copolymer. The difficulty in this approach lies in the sensitivity of the organic semiconductor to the microfabrication process. It is critical to avoid dissolving or otherwise altering it during the photolithographic steps. For this purpose a protective polymer, parylene-C, is deposited on the top of the copolymer. This protective polymer was chosen to be transparent at the absorption and emission wavelengths of the copolymer and inert in the solvents used during the different steps of microfabrication. The development of this fabrication process allowed us to obtain a whispering gallery cavity with a quality factor of  $5 \times 10^4$ . These promising results suggest future uses of this cavity to explore the interactions between the polymer and the cavity modes. The adequate setup for the detection of edge-emitted photoluminescence in copolymer microdisks is in progress and will be available for the future characterisation of organic whispering gallery cavities. The development of this polymer-based whispering gallery cavities is the first step along the way toward demonstrating a polariton Bose-Einstein condensate.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XVI
LISTE DES ANNEXES.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 THÉORIE.....	6
2.1 Les cavités à modes de galerie .....	6
2.1.1 Confinement de la lumière et modes propres .....	7
2.1.2 Le couplage à une fibre effilée .....	12
2.1.3 Caractéristiques d'une cavité circulaire .....	14
2.2 Matériaux organiques semi-conducteurs.....	19
2.3 Condensation de Bose-Einstein.....	20
2.4 Le polariton .....	22
2.4.1 L'exciton .....	22
2.4.2 Le couplage fort .....	24
2.5 C8S3 et F8BT.....	25
2.6 Conclusion.....	28



CHAPITRE 3	FABRICATION DES MICROCAVITÉS ET STRUCTURATION DU COPOLYMÈRE .....	29
3.1	Fabrication des cavités en silice .....	29
3.1.1	Photolithographie .....	30
3.1.2	Gravure de l'oxyde de silicium .....	32
3.1.3	Gravure du pied en silicium .....	34
3.1.4	Diminution du diamètre .....	35
3.2	Fabrication des microsphères en silice.....	36
3.3	Techniques de dépôt du copolymère .....	37
3.3.1	Préparation de la solution.....	38
3.3.2	Optimisation des paramètres .....	38
3.4	Fabrication des cavités en matériau organique .....	45
3.4.1	Choix de la nouvelle configuration .....	45
3.4.2	Nettoyage de la gaufre et dépôt des polymères.....	48
3.4.3	Photolithographie .....	49
3.4.4	Gravure du parylène et du F8BT .....	49
3.4.5	Gravure de l'oxyde de silicium .....	51
3.4.6	Gravure du pied en silicium .....	53
3.5	Conclusion.....	54
CHAPITRE 4	CARACTÉRISATION DES MICROCAVITÉS .....	55
4.1	Introduction .....	55
4.2	Caractérisation en champ proche (IR).....	56
4.2.1	Détail du montage et appareils utilisés.....	56
4.2.2	Résultats pour les cavités en silice avant et après le dépôt de F8BT .....	58
4.2.3	Résultats pour les cavités organiques.....	63

4.3	Caractérisation en champ lointain (visible).....	67
4.3.1	Détail du montage en champ lointain.....	67
4.3.2	Résultats du couplage de la PL du F8BT dans la cavité .....	69
4.4	Conclusion.....	73
CHAPITRE 5	CONCLUSION GÉNÉRALE .....	74
REFERENCES.....		77
ANNEXE .....		83

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Résumé des propriétés du F8BT tiré de la référence (Xia R. , Heliotis, Hou, & Bradley, 2003). .....	27
Tableau 3-1 : Comparaison entre les différentes techniques de dépôt d'un film de F8BT. ....	42
Tableau 4-1 : Récapitulatif des caractéristiques, intervalle spectral libre et facteur de qualité, selon le type et les dimensions des cavités. ....	63

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Cathédrale St-Paul de Londres, juin 2011 .....	5
Figure 2.1 : Représentation schématique d'une cavité circulaire à modes de galerie avec la partie supérieure en oxyde de silicium et la partie inférieure en silicium. ....	6
Figure 2.2 : Parcours optique d'une onde à l'interface entre deux milieux d'indices différents. L'angle du rayon transmis à travers la surface d'indice plus faible est supérieur à celui du rayon incident, d'où la possibilité d'avoir une réflexion totale interne dans le milieu $n_1$ . ....	7
Figure 2.3 : Représentation de la réflexion totale interne à l'intérieur des disques pour des parcours optiques différents. ....	8
Figure 2.4 : Coupe transverse du disque en oxyde de silicium avec une schématisation du système de coordonnées pour la description des modes. ....	9
Figure 2.5 : Représentation des modes de cavité pour des disques de diamètre de $10\ \mu\text{m}$ et une excitation des modes de résonance à une longueur d'onde de $5\ \mu\text{m}$ . a) $m = 10, l = 1$ b) $m = 12, l = 1$ c) $m = 16, l = 1$ d) $m = 10, l = 2$ e) $m = 10, l = 4$ f) $m = 16, l = 4$ , tiré de la référence (Bergeron, 2010). ....	11
Figure 2.6 : Mécanisme d'injection et d'extraction de la lumière avec une fibre optique effilée placée sur le bord de la cavité. ....	12
Figure 2.7 : Spectre de résonance typique pour une cavité de $200\ \mu\text{m}$ de diamètre, le facteur de qualité est donné par la valeur à mi-hauteur des pics de résonances. ....	18
Figure 2.8 : Représentation de la bande de valence et de la bande de conduction avec les niveaux intermédiaires ou les excitons peuvent se former. ....	23
Figure 2.9 : Schéma de la relation de dispersion pour un photon et un exciton sans qu'il y ait couplage entre les deux (lignes en tirés), et avec un couplage fort (traits pleins). ....	25
Figure 2.10 : Structure du C8S3 tirée de la référence (Lyon, Eisele, Kirstein, & Rabe, 2008). De gauche à droite une représentation de sa forme monomérique à celle de polymère au contact de l'eau. ....	26
Figure 2.11 : Structure chimique du F8BT. ....	28

Figure 3.1 : Schématisation du principe de photolithographie.....	31
Figure 3.2 : Chambre d'une RIE, les gaz réactifs sont introduits par le tube de gauche et le tube de droite permet d'évacuer les gaz afin d'avoir une pression stable à l'intérieur de la chambre.	33
Figure 3.3 : Images MEB d'une cavité à profil a) en pente suite à une gravure liquide au HF d'un disque de 50 $\mu\text{m}$ de diamètre et b) ondulé suite au relâchement des tensions de surface lors de la gravure du pied en silicium pour un disque de diamètre de 200 $\mu\text{m}$ . Le voltage utilisé pour la prise de ces images est de 5 kV pour (a) et 2 kV pour (b). .....	34
Figure 3.4 : Importance de la largeur du pied lors de la découpe au FIB, a) un pied trop fin entraîne la perte du plateau et b) un pied trop épais empêche l'anneau de tomber sur le substrat, c) cavité avec les dimensions adéquates. Les dimensions des cavités et le voltage utilisé sont mentionnés au bas de chaque image. ....	36
Figure 3.5 : Image prise au MEB avec un voltage de 5kV a) d'un disque avant la refonte au laser $\text{CO}_2$ , b) après la refonte. c) Microsphère en silice de 20 $\mu\text{m}$ de diamètre, voltage utilisé de 10 kV, d) Image au microscope optique de la région de séparation entre la partie étirée du guide et celle gardée intacte. ....	37
Figure 3.6 : Variation de l'épaisseur d'un film de F8BT en fonction de la vitesse de rotation de la tournette.....	39
Figure 3.7 : Appareil pour dip-coating, a) appareil dans son ensemble avec l'ordinateur de contrôle, b) bras mécanique qui permet de plonger l'échantillon dans la solution. ....	40
Figure 3.8 : Schématisation de la technique du water-coating.....	41
Figure 3.9 : Cavités recouvertes d'un film de F8BT par différentes techniques de dépôt. Le diamètre des cavités est de 200 $\mu\text{m}$ pour (a-d) et 50 $\mu\text{m}$ pour (e). Le voltage utilisé est de 10 kV.....	43
Figure 3.10 : a) appareil de mesure de la PL d'un film de F8BT, b) chambre où se trouve le porte-échantillon. ....	44
Figure 3.11 : Comparaison entre l'efficacité photoluminescente pour des films de F8BT déposés a) à température ambiante et dissous dans différents solvants et b) dissous dans du toluène et déposés à différentes températures.....	45

- Figure 3.12 : La figure sur la ligne du haut est une schématisation des moules réalisée en Cr sur lesquels une couche de F8BT a été déposée (en jaune), sur la ligne du bas, des images au MEB des résidus de Cr sur le F8BT après son retrait dans une solution liquide Cr etch. Le voltage utilisé pour les deux images est de 2 kV. ....48
- Figure 3.13 : Taux de gravure des différents polymères, la résine SPR220 3.0 (en noir), le parylène-C (en rouge) et le F8BT (en vert). Les paramètres utilisés sont une pression de 150 mT à 150 W de puissance appliquée entre les plaques de la RIE. ....50
- Figure 3.14 : Images au microscope optique de disques en parylène de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre obtenus pour deux types de gravure du  $\text{SiO}_2$ , a) dans une solution d'acide fluorhydrique pendant 5 min et b) avec un plasma de  $\text{CHF}_3$  à une pression de 100 mT et une puissance de 300 W. ....51
- Figure 3.15: Étapes de microfabrication à gauche avec une photo prise du résultat par microscope optique, les images au centre sont pour les cavités fabriquées en F8BT et celles de droite pour du C8S3. Le diamètre des disques est de 200  $\mu\text{m}$ . ....52
- Figure 3.16 : Images MEB des cavités finales, les cavités sur la ligne du haut sont celle fabriquées avec du F8BT, avec des diamètres de a) 200  $\mu\text{m}$  et b) 50  $\mu\text{m}$ . La cavité du bas est en C8S3. Les différents voltages utilisés sont mentionnés sur le coin en bas à gauche de chaque image. ....53
- Figure 4.1 : Représentation schématique du montage en champ proche. ....56
- Figure 4.2 : Différence de couplage selon la polarisation de l'onde EM, la ligne verte continue est pour la polarisation 1 et la ligne bleue discontinue pour la polarisation 2. ....58
- Figure 4.3 : Spectre de résonance d'une cavité de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, caractérisé dans l'infrarouge via le montage en champ proche. ....59
- Figure 4.4 : Spectre de résonance d'une cavité en silice de 200 $\mu\text{m}$  de diamètre avec un film de F8BT de 200 nm d'épaisseur sur le dessus. ....60
- Figure 4.5 : grossissement des pics pris pour la mesure du facteur de qualité, a) pic A de la figure 4.3 (sans F8BT) et b) pic B de la figure 4.4 (avec F8BT). ....60

Figure 4.6 : Superposition des deux spectres de résonance pour une cavité avec (ligne verte) et sans (ligne bleu) F8BT. ....	61
Figure 4.7 : a) spectre de résonance dans l'IR d'un tore recouvert de F8BT, b) vue latérale, du tore en silice utilisé, prise par MEB, c) image au microscope optique du tore après le dépôt de F8BT.....	62
Figure 4.8 : Cavités avec un matériau organique semi-conducteur placé entre une couche d'oxyde de silicium et un film de parylène. a,b) cavités de 200 $\mu\text{m}$ de diamètre et c) 50 $\mu\text{m}$ de diamètre. Le voltage utilisé est mentionné sur le coin gauche au bas de chaque image. ....	64
Figure 4.9 : Pics de résonance dans l'IR pour une cavité en polymère de 200 $\mu\text{m}$ de diamètre. ....	65
Figure 4.10 : Pics de résonances dans l'IR pour une cavité en OSC de 50 $\mu\text{m}$ de diamètre. ....	65
Figure 4.11 : Pic de résonance pour une cavité en F8BT.....	66
Figure 4.12 : Cavité fabriquée en PMMA dopé avec de la rhodamine, la caractérisation champ proche donne un facteur maximal de $2 \times 10^6$ , figure reproduite avec permission (Grossman, et al., 2011).....	66
Figure 4.13 : Montage expérimental. ....	68
Figure 4.14 : Photoluminescence du F8BT.....	70
Figure 4.15 : Couplage de la photoluminescence d'un film de F8BT dans une microsphère. Excitation à 405 nm à différentes puissance de 3 mW (courbe noir) à 20 mW (courbe bleu). ....	71
Figure 4.16 : Bruit de fond.....	72
Figure 4.17 : Variation d'intensité du pic de résonance à 532 nm. Excitation avec la source supercontinuum filtrée à 430 nm.....	72
Figure 4.18 : Variation de l'intensité du pic à 532 nm en fonction de l'intensité d'excitation.....	73

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
C8S3	Colorant de Cyanine.
CBE	Condensation de Bose-Einstein.
CdTe	Tellurure de Cadmium.
CHF <sub>3</sub>	Trifluorométhane.
Cr	Chrome.
F8BT	poly[(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazol].
FSR	Free spectral range (intervalle spectral libre -ISL-)
FWHM	Full Width at Half Maximum (valeur à mi-hauteur)
HF	Acide fluorhydrique.
ISL	Intervalle spectral libre (équivalent au FSR en anglais).
k	Vecteur d'onde.
LMF	Laboratoire de MicroFabrication
MEB	Microscope Électronique à Balayage.
OSC	Organic Semi-Conductor (semi-conducteur organique).
PDMS	Polydiméthylsiloxane.
PLQE	Photoluminescence Quantum Efficiency (efficacité quantique photoluminescente).



PMMA	Polyméthylméthacrylate.
Q	Facteur de qualité.
RIE	Reactive Ion Etching (Gravure ionique reactive).
SF <sub>6</sub>	Hexafluorure de soufre
Si	Silicium.
SiO <sub>2</sub>	Oxyde de silicium.
TE	Transverse Électrique.
TM	Transverse Magnétique.
WGC	Whispering Gallery Cavities (cavités à modes de galerie).

## LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – POLYMÈRES UTILISÉS .....	83
Indices de réfraction .....	83
Solvants utilisés .....	83

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'intérêt porté aux résonateurs optiques est en grande partie dû à leur utilité dans le principe de fonctionnement des lasers. La physique d'aujourd'hui, et en particulier l'optique, a connu un essor considérable depuis l'avènement du laser en 1960. Ledit fonctionnement repose sur deux éléments essentiels, le milieu amplificateur et le résonateur optique. De plus, au-delà de ses éléments constitutifs, le laser est le produit d'un principe physique, établi par Albert Einstein en 1917, appelé émission stimulée.

Les résonateurs peuvent être de dimensions, de géométries et d'efficacités très différentes. Le système de base, encore largement employé aujourd'hui, est celui utilisant deux miroirs parallèles avec des réflectivités différentes. La lumière réalise une série d'aller-retour entre les deux miroirs avant de s'échapper par celui ayant la réflectivité la plus faible. Ce dispositif est plus connu sous le nom d'interféromètre de Fabry-Pérot dont les deux critères importants sont l'alignement et la réflectivité des miroirs. En effet, un changement de quelques millidegrés entraîne des pertes de confinement considérables. De plus, même si les techniques d'aujourd'hui permettent d'avoir des surfaces extrêmement lisses à l'échelle macroscopique, les procédés de microfabrication disponibles n'ont pas encore atteint ce degré de planarité, limitant ainsi le temps de vie de la lumière à l'intérieur de ces résonateurs. L'évaluation de l'efficacité de ces pièges à photons se fait généralement via une grandeur, proportionnelle au temps de vie, appelée, le facteur de qualité. Ce facteur peut prendre des valeurs allant de  $10^2$  à  $10^{10}$  dépendamment du principe de confinement utilisé. Une publication de 2007 sur des Fabry-Pérot où les deux miroirs sont constitués de cristaux photoniques parle d'un facteur de qualité de  $5.8 \times 10^4$  (Velha, et al., 2007).

Dans le but d'améliorer l'efficacité de confinement et de faciliter la fabrication des microrésonateurs optiques, certains groupes dirigés par R. D. Richtmier (Stanford), B. E. Little (MIT), K. Vahala (CalTech), se sont penchés sur le développement d'une autre sorte de cavité : les cavités à modes de galerie.

Elles sont plus communément appelées les *Whispering Gallery Cavities* (WGC), ceci à cause de la similitude entre le mode de propagation des ondes lumineuses à l'intérieur et le nom donné par Lord Rayleigh à la propagation des ondes sonores le long du dôme de la Cathédrale St-Paul, représentée sur la Figure 1.1 où il fallait faire attention de ne pas se confier adossé contre ses murs si on ne voulait pas que l'information s'ébruite (Lord Rayleigh, 1912).

Les *Whispering Gallery Cavities* reposent sur le principe de réflexion totale interne entre deux milieux d'indices de réfraction différents. Ce type de cavité se retrouve sous forme de disque, de tore ou de sphère. Les facteurs de qualité atteints sont respectivement  $10^6$ ,  $10^7$  ou encore  $10^8$ . Elles sont largement étudiées pour des applications telles que des résonateurs pour laser (Verbert, et al., 2005), des filtres spectraux (Little, Chu, Haus, Foresi, & Laine, 1997), (Kippenberg T. J., 2004), de la détection biologique (Armani, Kulkarni, Fraser, Flagan, & Vahala, 2007), (Vollmer, Arnold, & Keng, 2008), ou en tant que guide d'onde pour microgyroscope optique (Sorrentino, Toland, & Search, 2012).

Contrairement aux applications précédentes qui se situent en ingénierie, le domaine pour lequel le projet a été pensé est en physique fondamentale. Ces résonateurs pourraient contribuer à mettre à jour le phénomène de condensation de Bose-Einstein dans un solide. Ce phénomène, prédit théoriquement par Sathyendranath Bose et Albert Einstein au début du siècle dernier, permettrait d'avoir un nouvel état de la matière. Ainsi donc, au lieu d'un comportement individuel, les particules se comporteraient plutôt comme un tout. Une grande densité se retrouverait dans l'état d'énergie le plus faible d'un piège atomique. Un condensat de Bose-Einstein a été observé pour la première fois par E. A. Cornell, C. E. Wieman et W. Ketterle dans un gaz de rubidium refroidi à quelques nK (Anderson, Ensher, Matthews, Wieman, & Cornell, 1995), ce qui a valu aux auteurs de cette première observation d'être les récipiendaires du prix Nobel de physique en 2001 (Cornell & Wieman, 2001).

Le premier critère à respecter pour l'obtention d'un condensat est la nature bosonique des particules. Les bosons et les fermions représentent les deux grandes familles dans lesquelles les particules élémentaires sont classées. La première se caractérise par un spin entier et est régit par la statistique de Bose-Einstein, alors que la deuxième famille est déterminée par un spin demi-entier de ses particules et obéit à la statistique de Fermi-Dirac. La quasi-particule qui a fait l'objet d'une importante recherche ces dernières années pour la réalisation d'un condensat est le polariton, résultat d'une interaction forte entre un exciton et un photon (Skolnick, Fisher, & Whittaker, 1998), (Faure, et al., 2009). L'intérêt principal de cette particule est sa masse, approximativement celle d'un électron, ce qui la rend  $10^5$  fois plus léger qu'un atome de rubidium. La différence de masse, entre les particules déjà utilisées dans la réalisation de la CBE et le polariton, se traduirait par la possibilité d'obtenir un condensat à température ambiante. Ce qui représenterait une avancée considérable dans la mise en évidence du phénomène de

condensation et dans la compréhension du comportement des particules élémentaires (Kasprzak, 2006). Les études menées jusqu'à aujourd'hui se basent principalement sur des milieux inorganiques tels que l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure de gallium (GaN) ou encore le tellure de cadmium (CdTe). Cependant, d'autres groupes (Lidzey, Bradley, Skolnick, Virgili, Walker, & Whittaker, 1998), (Kena-Cohen, Davanço, & Forrest, 2008) tentent d'obtenir des polaritons dans des matériaux organiques semi-conducteurs (OSC). Les avantages de ces polymères sont nombreux. Tout d'abord, la structure de leurs agrégats est propice au couplage fort exciton-photon (Frolov, 1997). Ensuite, grâce au changement de densité du polymère, on peut faire varier la proportion de particules dans l'état fondamental. Enfin, ils peuvent être combinés à des matériaux inorganiques pour avoir une plage de longueur d'onde d'émission allant de l'UV à l'infrarouge (Lidzey, Bradley, Skolnick, Virgili, Walker, & Whittaker, 1998).

Les contraintes pour l'observation de polaritons sont multiples. L'une de ces contraintes est d'arriver à confiner la lumière durant le temps nécessaire à l'interaction forte entre l'exciton et le photon, c'est-à-dire un temps supérieur à la picoseconde. C'est là que l'intérêt des cavités à modes de galerie prend tout son sens, le temps de vie du photon à l'intérieur, de l'ordre de la nanoseconde, laisse espérer une interaction assez efficace entre l'exciton créé dans l'OSC et les photons de cavité, pour obtenir des polaritons.

La première étape de ce projet est donc de fabriquer des cavités en matériaux organiques. Pour ce faire, les techniques de microfabrication pour les WGC ordinaires ont été reprises en y incluant l'utilisation d'un copolymère à haute efficacité photoluminescente (PL), le F8BT, ou de son appellation chimique, le poly[(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazol]. Le F8BT a largement été étudié ces dernières années par des groupes spécialisés en science des matériaux, tels que l'*Optoelectronics Group* de Cambridge dirigé par le professeur Richard Friend, ou encore, le centre de *Plastic Electronics* dirigé par le professeur Donal Bradley, et ceci à des fins d'utilisation en tant que milieu amplificateur dans des lasers organiques (Xia A. R., Heliotis, Stavrinou, & Bradley, 2005), (Wenger, Tétreault, Welland, & Friend, 2010). Pour ce qui a trait aux WGC en polymère, d'autres groupes se sont penchés sur la même problématique, à savoir, comment combiner les hauts facteurs de qualité des cavités circulaires avec l'efficacité photoluminescente des OSC. De nombreux articles ont été publiés dans lesquels le copolymère est soit déposé sur la cavité (Frolov, 1997), (Tulek, Akbulut, & Bayindir, 2009), soit mélangé avec un matériau passif comme du PDMS ou du PMMA (Grossman, et al., 2011), ou encore, les

cavités fabriquées en polymère sont directement sur le substrat, l'impasse est faite sur le pied en silicium (Polson, Vardeny, & Chinn, 2002), (Benmessaoud, 2003). L'innovation de ce projet est d'obtenir des cavités suspendues, directement en matériau organique semi-conducteur où il n'y a pas de matrice en polymère de structuration mélangé au F8BT. La démarche pour atteindre cet objectif est détaillée dans ce manuscrit divisé en cinq parties regroupées sous forme de trois chapitres principaux ayant pour thème : théorie, fabrication et caractérisation.

Le chapitre théorique se subdivise en deux parties, la première est consacrée à une introduction aux WGC en silice, où les principes de fonctionnement, la théorie et les caractéristiques des WGC sont développés. La deuxième partie est une présentation des particules impliquées dans la condensation de Bose-Einstein avec un rappel des conditions requises pour son obtention. Un volet est également consacré aux matériaux utilisés comme semi-conducteurs organiques, le C8S3 et le F8BT.

Le deuxième chapitre est dédié à la microfabrication. Quoique brièvement, toutes les étapes de fabrication des cavités en silice y sont présentées. Cette partie est une mise en contexte pour la section création des microdisques en matériaux organiques qui suivra. Une section est également consacrée aux différentes techniques de dépôt du copolymère et les conditions optimales pour une couche uniforme avec une PL maximisée.

Enfin, le troisième chapitre est consacré aux montages expérimentaux et à la caractérisation optique des microdisques. Il se divise également en deux parties selon la technique de prise de mesure. En effet, les résultats seront étayés en différenciant entre deux types de mesures. Celles en champ proche, nécessitant une fibre effilée et se basant sur la détection du champ évanescent, et celles en champ lointain pour la détection des modes de radiation. La conclusion sera un rapide rappel des résultats et un résumé des prochains développements à apporter pour améliorer la fabrication des cavités et la détection des modes de résonance.



Figure 1.1: Cathédrale St-Paul de Londres, juin 2011

## CHAPITRE 2 THÉORIE

Dans ce chapitre, les propriétés des deux éléments clés de ce projet, à savoir, les cavités à modes de galerie et le matériau organique semi-conducteur sont passés en revue. Les aspects théoriques de fonctionnement des cavités sont présentés, en commençant par la propagation des ondes électromagnétiques à l'intérieur de celle-ci pour ensuite s'intéresser aux caractéristiques définissant leur efficacité. Les paramètres importants du matériau organique semi-conducteur sont explicités en s'attardant sur sa structure moléculaire et ses propriétés optiques. Finalement, une brève description sera consacrée à la condensation de polaritons. Cette description comprendra des détails sur les particules concernées et les critères d'obtention de ce condensat. Une conclusion récapitulative des différents aspects abordés va ensuite clore ce chapitre.

### 2.1 Les cavités à modes de galerie

L'architecture des WGC diélectriques utilisées est essentiellement représentée par un plateau en oxyde de silicium posé sur un pied en silicium. Leurs dimensions varient selon les applications souhaitées mais restent essentiellement de l'ordre de la centaine de micromètres, pour le diamètre du disque, et ne dépasse pas le micromètre pour ce qui est de son épaisseur, Figure 2.1. Cette section sur le fonctionnement des cavités diélectriques circulaires est inspirée des références suivantes : (Bures, 2009), (Heebner, 2008), (Hecht, 2005), (Bergeron, 2010), (Saidi, 2005).

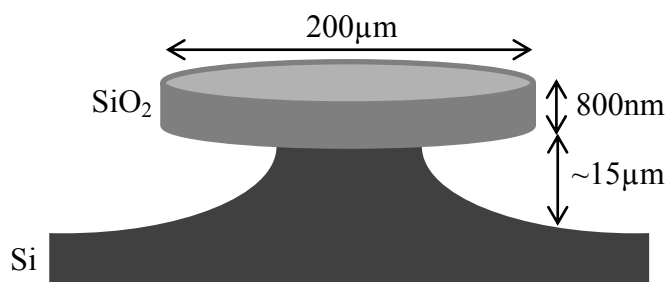


Figure 2.1 : Représentation schématique d'une cavité circulaire à modes de galerie avec la partie supérieure en oxyde de silicium et la partie inférieure en silicium.



### 2.1.1 Confinement de la lumière et modes propres

Le confinement de l'onde électromagnétique à l'intérieur de la cavité peut être compris via la réflexion totale interne entre deux milieux d'indice différent, soit ici la silice et l'air environnant. La loi de propagation d'un rayon lumineux sur un dioptré, explicité dans la relation 2.1, implique que pour un angle d'incidence critique toute la lumière est réfractée à l'intérieur du milieu d'indice plus élevé.

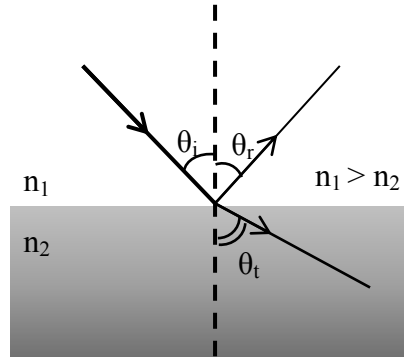


Figure 2.2 : Parcours optique d'une onde à l'interface entre deux milieux d'indices différents. L'angle du rayon transmis à travers la surface d'indice plus faible est supérieur à celui du rayon incident, d'où la possibilité d'avoir une réflexion totale interne dans le milieu  $n_1$ .

Relation de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (2.1)$$

Avec  $n_1 > n_2$ , il existe un angle incident critique,  $\theta_c$ , pour lequel l'angle du rayon transmis sera de  $90^\circ$ . Au-delà de cet angle, toute la lumière sera complètement réfléchie.

$$\theta_i = \theta_c \rightarrow \theta_t = 90^\circ (\sin \theta_t = 1) : \theta_c = \text{Arcsin} \frac{n_2}{n_1} \quad (2.2)$$

Pour une cavité en silice entourée d'air, cet angle est de : **43.6°**. Alors que pour une cavité fabriqué en F8BT et en parylène-C dont l'indice est de 1.71, cet angle est de : **35.79°**. Plus la différence entre les deux indices du milieu de propagation et de son environnement est importante, plus la fraction de lumière susceptible d'être totalement réfléchi est grande. L'onde va ainsi parcourir toute la circonférence du disque jusqu'à revenir à son point de départ. La

Figure 2.3 montre la réflexion totale interne à l'intérieur d'un disque pour différents chemins optiques.

L'utilisation de ce type de confinement n'est pas restreinte aux microcavités circulaires, elle est déjà largement employée en télécommunication dans les fibres optiques où le mode de propagation des ondes peut être vu selon le même principe de réflexion totale interne.

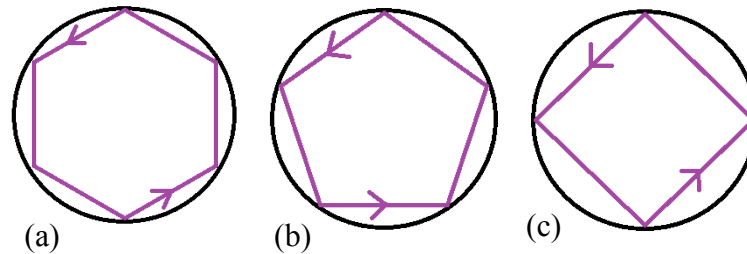


Figure 2.3 : Représentation de la réflexion totale interne à l'intérieur des disques pour des parcours optiques différents.

L'explication de la propagation des rayons lumineux dans les microcavités optiques serait incomplète si on ne se bornait qu'à une description classique du phénomène. La description électromagnétique qui suit présente les étapes pour la détermination de la distribution du champ à l'intérieur d'une cavité. Les modes à l'intérieur d'un guide d'onde ont normalement trois composantes pour le champ électrique, et trois composantes pour le champ magnétique, chaque composante représentant la projection du champ sur un des axes du système de coordonnées. Ces modes sont appelés hybrides c'est-à-dire que toutes les composantes des deux familles seront non nulles et dépendantes entre elles. Cependant, il existe deux familles de mode pour lesquels une des composantes va être nulle, les modes transverses électriques (TE), et les modes transverses magnétiques (TM). Ces deux familles de modes sont indépendantes et sont définies chacune par les composantes suivantes TE ( $E_\phi, H_r, H_z$ ) et TM ( $H_\phi, E_r, E_z$ ).

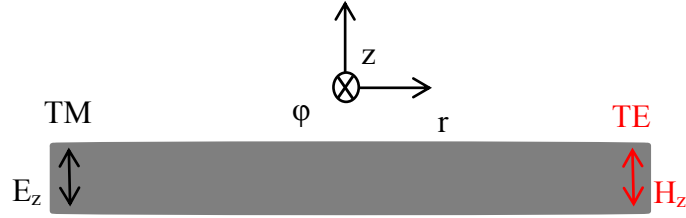


Figure 2.4 : Coupe transverse du disque en oxyde de silicium avec une schématisation du système de coordonnées pour la description des modes.

Toutes les composantes de ces deux familles n'auront pas à être explicitées, leur résolution similaire à partir des équations de Maxwell implique que le développement d'une seule famille de modes est suffisant, soit ici le mode transverse magnétique. Ensuite, la dépendance des composantes entre elles permet de s'attarder que sur une seule des trois, les deux autres valeurs se déduiront aisément (Bures, 2009). Enfin, l'approximation de la cavité à un guide plan de forme circulaire permet de s'affranchir de la dépendance en  $z$ , c'est-à-dire que  $E_z$  ne dépendra que des coordonnées  $(r, \varphi)$

L'expression des champs électriques  $\mathbf{E}$  et magnétiques  $\mathbf{H}$  d'une onde monochromatique s'écrit comme suit (en coordonnées cylindrique) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(r, \varphi) \exp(-i\omega t) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(r, \varphi) \exp(-i\omega t) \quad (2.4)$$

La résolution des expressions de Maxwell (relation 2.5) pour la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu diélectrique homogène va permettre d'explicitier l'amplitude,  $\mathbf{E}(r, \varphi)$  et  $\mathbf{H}(r, \varphi)$  de ces champs.

$$\begin{cases} \nabla \wedge \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} & \text{et} \quad \nabla \cdot (\varepsilon_0 n^2 \mathbf{E}) = 0 \\ \nabla \wedge \mathbf{H} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} & \text{et} \quad \nabla \cdot (\mu_0 \mathbf{H}) = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

En dérivant les expressions (2.3) et (2.4) selon les équations de Maxwell, on obtient l'équation d'onde scalaire de Helmholtz :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial E_z(r, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 E_z(r, \varphi)}{\partial \varphi^2} + k^2 n^2 E_z(r, \varphi) = 0 \quad (2.6)$$

La symétrie angulaire du problème facilite la résolution de cette équation différentielle (relation 2.6), la composante du champ peut s'écrire comme le produit de deux fonctions l'une radiale et l'autre azimutale :  $E_z(r, \varphi) = R(r)\Phi(\varphi)$ .

La relation 2.6 se réécrit comme deux équations à une seule variable chacune :

$$\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \left( k^2 n^2 - \frac{m^2}{r^2} \right) R(r) = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -m^2 \Phi \quad (2.8)$$

Avec :  $k^2 n^2 = \beta^2$  qui représente la constante de propagation du mode.

La solution de la première équation est une combinaison linéaire de deux fonctions de Bessel, une de première espèce,  $J_m(\beta r)$ , et l'autre de deuxième espèce,  $Y_m(\beta r)$ , d'ordre  $m$ . La deuxième équation a pour solution une exponentielle complexe à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité. La détermination de la combinaison exacte pour  $R(r)$  va dépendre des cas asymptotiques du problème. Les deux fonctions  $J_m(\beta r)$  et  $Y_m(\beta r)$  sont des fonctions oscillantes, la première est bornée et la seconde tend vers  $-\infty$  quand  $r$  tend vers 0,  $Y_m$  est donc défini seulement pour  $r > 0$ . On aura donc les solutions suivantes selon la valeur de  $r$  :

$$R_{r < \rho}^m(r) = A_m J_m(n_{eff} k r) \quad (2.9)$$

$$R_{r > \rho}^m(r) = S_m H_m(k r) \quad (2.10)$$

$$\Phi_m(\varphi) = A \exp(im\varphi) + B \exp(-im\varphi) \quad (2.11)$$

La fonction  $H_m(\beta r)$  est une fonction de Hankel de première espèce, elle représente simplement une combinaison de deux fonctions de Bessel.  $\rho$  est le rayon de la cavité,  $A_m$  et  $S_m$  sont les constantes d'intégration pour la solution radiale, A et B celles pour la solution angulaire.

Après avoir établi l'expression générale du champ électrique du mode TM pour une cavité diélectrique plongée dans un milieu d'indice  $n_{air} = 1$ , la deuxième étape est de trouver la

solution exacte de ces équations, pour ce faire, les conditions aux interfaces vont permettre de déterminer la valeur des constantes d'intégration  $A_m$ ,  $S_m$ ,  $A$  et  $B$ .

La continuité du champ électrique et de sa dérivée à l'interface air/verre implique que pour  $r = \rho$  :

$$A_m J_m(n_{eff} k \rho) = S_m H_m(k \rho) \quad (2.12)$$

$$A_m \frac{dJ_m(n_{eff} k r)}{dr} \Big|_{\rho} = S_m \frac{dH_m(k r)}{dr} \Big|_{\rho} \quad (2.13)$$

Grâce à ces deux équations de continuité, il est possible de trouver pour un  $m$  donné, la valeur relative des constantes  $A_m$  et  $S_m$ . Ainsi, pour chaque  $m$ , on aura plusieurs valeurs de  $k$  permises, il est possible de différencier entre ces différentes valeurs en introduisant un second coefficient,  $l$ , qui représente l'ordre radial des modes. Chaque mode sera donc défini par deux coefficients,  $m$  et  $l$ , le premier faisant état de l'ordre azimutal du mode et le second faisant état de l'ordre radial. La Figure 2.5 est le résultat de simulations réalisées pour une cavité de diamètre de  $10\mu\text{m}$  à une longueur d'onde de  $5\mu\text{m}$ , à ces paramètres, la valeur de  $m$  est assez petite pour une visualisation des modes, (Bergeron, 2010).

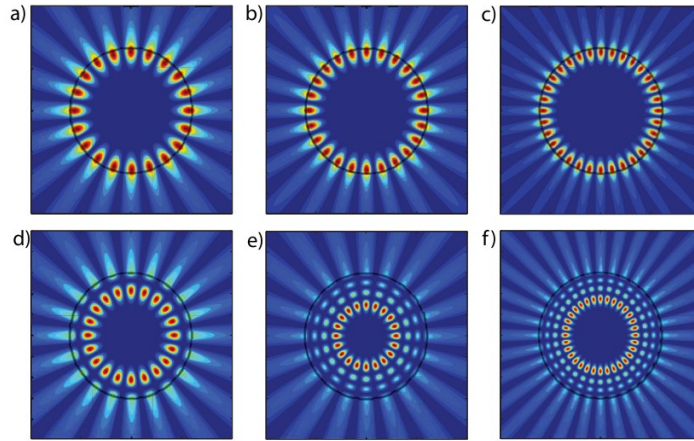


Figure 2.5 : Représentation des modes de cavité pour des disques de diamètre de  $10\mu\text{m}$  et une excitation des modes de résonance à une longueur d'onde de  $5\mu\text{m}$ . a)  $m = 10$ ,  $l = 1$  b)  $m = 12$ ,  $l = 1$  c)  $m = 16$ ,  $l = 1$  d)  $m = 10$ ,  $l = 2$  e)  $m = 10$ ,  $l = 4$  f)  $m = 16$ ,  $l = 4$ , tiré de la référence (Bergeron, 2010).

### 2.1.2 Le couplage à une fibre effilée

Le mécanisme d'injection de lumière pour l'excitation des modes de cavité se fait à partir d'une fibre effilée placée à proximité du disque en silice, Figure 2.6. Les éléments que comprend ce système, ainsi que les appareils utilisés, sont détaillés dans le chapitre 3 relatif à la caractérisation des cavités.

L'énergie circulant dans la fibre et le résonateur s'exprime selon les coefficients de réflexion ( $r$ ) et de transmission ( $t$ ) du dispositif telle qu'explicité par la matrice 2.14 (Heebner, 2008).

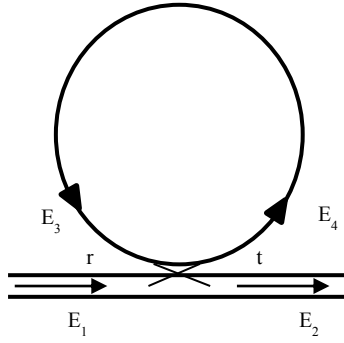


Figure 2.6 : Mécanisme d'injection et d'extraction de la lumière avec une fibre optique effilée placée sur le bord de la cavité.

$$\begin{pmatrix} E_4(\omega) \\ E_2(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & it \\ it & r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_3(\omega) \\ E_1(\omega) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$E_3(\omega)$  est exprimé en fonction de  $E_4(\omega)$  puisqu'il représente la même amplitude du signal ajusté d'un facteur relatif à l'atténuation du trajet ( $a$ ) et au déphasage de l'onde ( $k \cdot 2\pi R \cdot n_{eff}$ ).

$$E_3 = ae^{ik2\pi R} E_4 = ae^{i\varphi} E_4 \quad (2.15)$$

À partir de là, il est possible de déduire le rapport entre l'amplitude incidente  $E_1$  et l'énergie circulant dans le résonateur  $E_3$  :

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{itae^{i\varphi}}{1 - rae^{i\varphi}} \quad (2.16)$$

Le module carré de la relation 2.16 représente le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise dans la cavité.

$$\left| \frac{E_3}{E_1} \right|^2 = \frac{(1 - r^2)a^2}{1 - 2racos\varphi + r^2a^2} \quad (2.17)$$

La valeur maximale de ce rapport est obtenue pour un déphasage multiple de  $2\pi$ , ie  $\varphi = 2\pi m$ . Ainsi, on aura une accumulation d'énergie aux longueurs d'onde proportionnelles au rayon du disque. Ce rapport d'intensité est plus connu sous le nom de *buildup*, il correspond à la puissance maximale pouvant être insérée dans le résonateur (Heebner, 2008) :

$$B \xrightarrow{a=1, \varphi=2\pi m} \frac{1+r}{1-r} \approx \frac{4}{t^2} \quad (2.18)$$

Dans la section précédente, le mécanisme de confinement a été développé selon deux approches, celui de la réflexion totale interne à l'interface silice/air, et celui de la distribution des modes de galeries dans un guide plan circulaire. De la même façon, le transfert d'énergie entre la fibre effilée et la cavité peut se décrire globalement dans un premier temps tel qu'effectué plus haut, ou peut être détaillé plus précisément en explicitant le coefficient de couplage entre le mode de la fibre et les modes de cavités. Pour ce faire, le principe du couplage entre deux fibres optiques est repris en y remplaçant une des fibres par la cavité circulaire.

Une fibre optique, bicouches à saut d'indice, guide des modes invariants en translation sans qu'il y ait d'échange d'énergie entre eux. Les fuites le long de ce guide sont dues aux pertes par radiation qui comprennent les modes évanescents. Ces derniers représentent l'énergie emmagasinée au voisinage de la fibre particulièrement dans les parties perturbées du guide, telles que les discontinuités ou les épissures. Autrement dit, l'étiement du cœur de la fibre à un diamètre de  $1.2 \mu\text{m}$  va favoriser l'étalement du champ évanescent à l'extérieur de la fibre. Un calcul de la distance nécessaire pour le recouvrement des modes de cavités, selon le diamètre de la fibre et l'indice du milieu environnant, est présenté dans la référence (Kippenberg T. J., 2004). L'établissement de l'équation de couplage des modes se fait par la superposition du champ de la fibre perturbé ( $\vec{e}_1$ ), sur le champ ( $\vec{e}_2$ ) de la cavité explicité dans la section précédente. L'expression du champ  $\vec{e}_1$  pour une fibre effilée est une fonction de Bessel de premier ordre dans le cœur et une fonction de Bessel modifiée de seconde espèce à l'extérieur. Chacun de ces

champs va être exprimé sur une base commune qui permettra de calculer l'intégrale de recouvrement explicitée dans la relation 2.19. Cette relation fait référence au transfert d'énergie entre les deux guides, la fibre et la cavité. Néanmoins, afin d'obtenir l'énergie totale, une deuxième intégrale sur toute la longueur de la fibre doit être résolue (relation 2.20). Les coefficients de couplage dans ce système sont considérés symétriques, c'est-à-dire que les transferts d'énergie de la fibre à la cavité et de la cavité à la fibre sont identiques. De plus, le changement de diamètre du cœur implique l'introduction de l'indice perturbé  $\bar{n}$  et les constantes de propagation  $\beta_1$  et  $\beta_2$  de la fibre et de la cavité. Le coefficient de couplage est donné selon l'axe de propagation du mode dans la fibre (l'axe  $z$ ). Une fibre optique est représentée par le système de coordonnées cylindrique  $(r, \phi, z)$  avec une invariance en  $r$  et  $\phi$ . Le développement complet est présenté dans la référence (Bures, 2009).

$$\kappa_{12}(z) = \kappa_{21}^*(z) = \frac{k^2}{2\sqrt{|\beta_1\beta_2|}} \int_{A_\infty} (n^2 - \bar{n}^2) \vec{e}_1^*(x, y, z) \vec{e}_2(x, y, z) dA \quad (2.19)$$

$$\kappa_{12} = \kappa_{21}^* = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa_{12}(z) \exp(-i\Delta\beta z) dz \quad (2.20)$$

### 2.1.3 Caractéristiques d'une cavité circulaire

Pour pouvoir comparer et choisir la cavité optique la plus adaptée à l'application que l'on veut faire, il est important de connaître certaines caractéristiques du résonateur. Les caractéristiques détaillées dans ce chapitre sont celles qui résument le mieux les capacités de confinement d'une cavité et qui permettent une comparaison pertinente des résultats publiés dans la littérature entre différents résonateurs optiques.

#### *Les résonances*

Une cavité optique a la capacité de confiner un spectre lumineux sur une plage discontinue de longueur d'onde. Tel que décrit dans la section précédente, l'onde propagative est réfléchiée à l'interface verre/air consécutivement jusqu'à faire un tour complet à l'intérieur de la microcavité. L'onde revient ainsi à son point de départ soit, en phase avec elle-même, l'interaction sera alors constructive, soit, déphasée et là l'interaction sera destructive. Pour cette dernière, l'onde est atténuée progressivement jusqu'à s'éteindre complètement. Lorsque l'interaction est



constructive, il en résulte une accumulation de puissance optique à l'intérieur de la cavité. Il est possible de déterminer les longueurs d'onde de résonance approximatives grâce à une relation simple entre le rayon de la cavité ( $R$ ), l'ordre azimutal du mode ( $m$ ) et l'indice de réfraction effectif du milieu ( $n_{eff}$ ). Ce dernier fait référence à l'indice que voit le mode guidé, il se situe entre l'indice du milieu de propagation et l'indice du milieu environnant.

$$\lambda = \frac{2\pi R n_{eff}}{m} \quad (2.21)$$

Le spectre de résonance discret de la cavité peut être modifié de deux façons soit en changeant le diamètre de la cavité soit en modifiant l'indice effectif. Le diamètre tient à la fabrication, selon les résonances que l'on veut obtenir, des cavités de diamètres différents sont reproduites sur le masque de définition des motifs (voir détail §3.2.1). Il est aussi possible grâce à la refonte par laser CO<sub>2</sub> de diminuer le rayon du disque en oxyde (§3.2.4). Toutefois, la précision de cette technique n'est pas assez reproductible pour être exploitée dans ce contexte. La deuxième possibilité est de changer l'indice effectif de la cavité. Ceci peut être réalisé en changeant l'indice du milieu environnant ou en chauffant la cavité en silice.

### *L'intervalle spectral libre*

L'intervalle spectral libre (ISL) est la différence en longueur d'onde entre deux résonances consécutives, c'est-à-dire, entre des résonances d'ordre azimutal  $m$  et  $m+1$ .

À partir de la relation 2.21, l'expression de l'ISL se déduit comme suit :

$$\lambda_{m+1} = \frac{2\pi R n_{eff}}{m+1} \text{ et } \lambda_m = \frac{2\pi R n_{eff}}{m} \quad (2.22)$$

$$ISL(\lambda) = \Delta\lambda = 2\pi R n_{eff} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{m+1} \right) = \frac{2\pi R n_{eff}}{(m+1)m} \quad (2.23)$$

$$ISL(\lambda) = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m+1}}{2\pi R n_{eff}} \approx \frac{\lambda^2}{2\pi R n_{eff}} \quad (2.24)$$

En posant :  $\lambda = c/\nu$  et  $\Delta\lambda = c\Delta\nu/\nu^2$

On obtient l'intervalle spectral libre dans le domaine des fréquences :

$$ISL(\nu) = \frac{c}{2\pi R n_{eff}} \quad (2.25)$$

### *Le facteur de qualité (Q)*

Comme son nom l'indique, cette caractéristique des résonateurs va permettre de juger et surtout de quantifier l'efficacité de confinement d'une cavité optique. Le facteur de qualité exprime le temps que passe la lumière à l'intérieur d'un résonateur, il peut être exprimé de deux façons; l'une selon la largeur spectrale à mi-hauteur d'une résonance (FWHM,  $\Delta\lambda$ ) ou l'autre selon le temps ( $\tau$ ) que le photon reste piégé à l'intérieur (Vahala, 2004).

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.26)$$

$$Q = 2\pi\nu\tau \quad (2.27)$$

Dans la première relation, le facteur de qualité est exprimé en fonction de la largeur à mi-hauteur des pics de résonances prise directement sur le spectre de mesure. Un exemple de spectre de résonance est présenté sur la Figure 2.7. La seconde relation montre la dépendance entre le facteur de qualité d'une cavité et le temps de vie du photon à l'intérieur. La mesure du temps de vie se fait en injectant une onde lumineuse à la fréquence de résonance de la cavité et en coupant le signal d'excitation. Juste après l'arrêt du laser, l'acquisition de la puissance en fonction du temps permet d'obtenir le temps caractéristique de demi-vie, temps pendant lequel la valeur de l'énergie diminue d'un facteur  $e^{-1}$  (pour  $t = \tau$  dans l'exponentielle  $e^{-t/\tau}$ ).

Une cavité circulaire avec un diamètre de 200  $\mu\text{m}$  a un facteur de qualité mesuré, par la valeur à mi-hauteur du pic de résonance, autour de  $10^6$ , Figure 2.7, correspondant à un temps de piégeage du photon de :  $\sim 1\text{ns}$ .

Le facteur de qualité intrinsèque d'une cavité peut se diviser en plusieurs sous facteurs relatifs aux différentes pertes occasionnées :

$$\frac{1}{Q_T} = \frac{1}{Q_{Absorption}} + \frac{1}{Q_{Rugosité}} + \frac{1}{Q_{Contamination}} + \frac{1}{Q_{Radiation}} \quad (2.28)$$

Le  $Q_T$  représente le facteur de qualité totale ou intrinsèque d'un dispositif, la valeur de chacun des termes composant cette relation dépend de certains facteurs liés à la fabrication, à la résolution de la photolithographie ou encore au matériau utilisé.

**La valeur du  $Q_{Absorption}$**  dépend de la capacité d'absorption du matériau à la longueur d'onde utilisée pour l'excitation des modes de galerie. Pour ce qui est des cavités en  $\text{SiO}_2$  ce facteur est négligeable au regard de la faible absorption du  $\text{SiO}_2$  aux longueurs d'onde des télécommunications (1550nm).

**Le facteur  $Q_{Contamination}$**  va dépendre de la présence de contaminants sur la cavité. À des dimensions micrométriques, chaque grain de poussière joue le rôle de diffuseur et entraîne ainsi des pertes lors de la propagation de l'onde électromagnétique. La fabrication des cavités dans une salle blanche tend à contrecarrer ce problème et à éviter la présence de poussières ou d'éléments organiques qui pourraient altérer la fabrication des microcavités et du même coup nuire à leur efficacité.

**Les facteurs  $Q_{Rugosité}$  et  $Q_{Radiation}$**  dépendent quant à eux de la géométrie et de la résolution atteinte lors de la fabrication des cavités. Plus le diamètre de la cavité sera petit et plus les pertes par radiation seront importantes, puisque ces pertes sont dues au rayon de courbure de la cavité. Ce phénomène va être exploité dans la détection en champ lointain des modes de résonances.

En considérant que la résolution de la photolithographie est maximisée, il est possible d'améliorer la qualité de surface des bords en choisissant une gravure humide pour le  $\text{SiO}_2$  et en préférant des microtores aux microdisques. La refonte des microdisques pour l'obtention des tores permet de lisser la surface et d'améliorer, en moyenne, d'un facteur 10 le facteur de qualité.

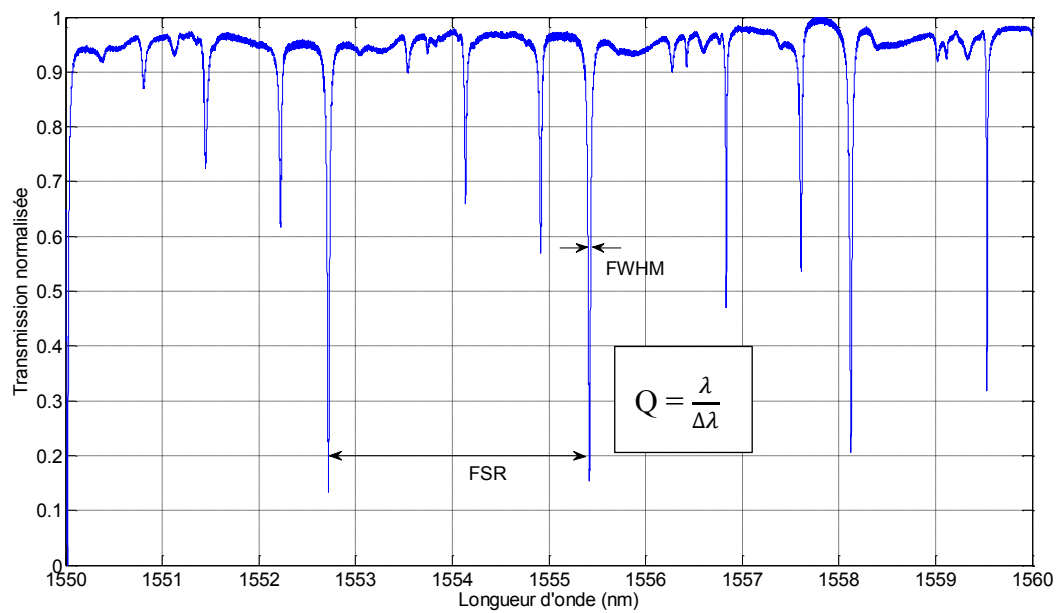


Figure 2.7 : Spectre de résonance typique pour une cavité de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, le facteur de qualité est donné par la valeur à mi-hauteur des pics de résonances.

## 2.2 Matériaux organiques semi-conducteurs

Les matériaux organiques semi-conducteurs (OSC) font partie des hydrocarbures aromatiques, ils sont composés d'une succession de monomères liés entre eux par des liaisons covalentes. Leur particularité par rapport aux polymères courants réside dans l'alternance de liaisons doubles ( $\sigma$ ) et de liaisons simples ( $\pi$ ) (De Bettignies, 2003).

Dans une liaison  $\sigma$  les carbones se partagent deux électrons, ce qui rend cette liaison plus stable et difficile à briser. L'énergie nécessaire à l'ionisation d'un électron  $\sigma$  doit être supérieure à 6 eV.

Dans une liaison  $\pi$  les molécules de carbones se partagent un seul électron, l'énergie de liaison de l'électron- $\pi$  est faible, entre 2 et 4 eV, ce qui rend aisée son ionisation et la formation d'une paire électron-trou dans le polymère. Dans un matériau organique semi-conducteur, l'énergie de gap, faisant référence à la séparation entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans les semi-conducteurs inorganiques, est remplacée par l'énergie qui sépare la plus haute orbitale occupée (HOMO) de la plus basse orbitale inoccupée (LUMO). Sa valeur est donnée par l'énergie d'ionisation de l'électron- $\pi$ . Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO d'un polymère sont appelés à varier selon plusieurs paramètres liés à la structure de la chaîne polymérique, tels que l'angle de torsion entre les différents monomères (Gierschner, Cornil, & Egelhaaf, 2007), le degré de polymérisation, la position des molécules lors de l'alternance des chaînes et le degré d'agrégation du polymère (Winfield, Donley, Friend, & Kim, 2010). Ces différentes configurations ont un impact important sur le taux de recombinaison électron-trou du polymère et sur la mobilité de ses porteurs de charges. Cependant, loin d'être un inconvénient, cette malléabilité des paramètres optiques des OSC, combinée à leurs propriétés mécaniques (élasticité), représente l'intérêt principal de leur utilisation. De plus, ils permettent l'implémentation de dispositifs électroniques tels que diodes (Tang & VanSlyke, 1987) et cellules solaires (Brabec, Sariciftci, & Hummelen, 2001) sur des produits d'utilisation à grande échelle (sac à dos, vêtement, peinture, etc.).

Le choix particulier d'utiliser un OSC pour la création d'un condensat de Bose-Einstein est due à certaines de ces caractéristiques optiques, en effet, il s'est avéré que certains polymères, de par la forme particulière de leurs agrégats, fournissent les conditions optiques nécessaires à la formation de polaritons (Sheppard, 1942), (Egorov, 2009). Un copolymère de choix pour cette

application est le C8S3, il est détaillé à la fin de ce chapitre après avoir présenté les acteurs impliqués, ainsi que les conditions requises à la création d'un condensat de polaritons.

### 2.3 Condensation de Bose-Einstein

Tel que mentionné brièvement dans l'introduction, les particules élémentaires peuvent se répartir, selon la valeur entière ou demi-entière de leur spin, en deux grandes familles, les bosons et les fermions respectivement.

La différence entre ces deux types de particules réside dans l'expression de leur fonction d'onde. Un système composé de fermions a une fonction d'onde antisymétrique, c'est-à-dire que le signe de la fonction change lors de la permutation entre deux particules, cette propriété implique que deux fermions ne pourront pas être dans le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli) et sont régis par la statistique de Fermi-Dirac (Ngô & Ngô, 2008), (Hladik, Chrysos, Hladik, & Ancarani, 2009).

Les bosons en revanche ont une fonction d'onde symétrique et sont régis par la statistique de Bose-Einstein, d'où la possibilité pour deux bosons d'occuper le même état quantique. Le développement statistique pour l'obtention d'un condensat est détaillé dans la référence (Ngô & Ngô, 2008), seules les relations importantes sont présentées ici.

La statistique de Bose-Einstein s'exprime de la façon suivante :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.29)$$

Où  $n_i$  est le nombre de bosons occupant le micro état  $i$ ,  $\varepsilon_i$  son énergie,  $\mu$  le potentiel chimique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

On peut mentionner ici que la statistique de Bose-Einstein diffère de celle de Fermi-Dirac par le signe du dénominateur (Statistique de Fermi-Dirac :  $\langle n_i \rangle = 1 / [\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1]$ ). En effet, ce signe positif implique que le potentiel chimique ne doit pas être nécessairement inférieur à l'énergie pour que la relation soit toujours vérifiée. Ce qui n'est pas le cas pour les bosons, où la condition sur le potentiel chimique va contraindre les particules à l'occupation massive du niveau d'énergie nulle lorsque la température se rapproche du zéro absolu.

En sommant la relation 2.29 sur toutes les particules,  $N$ , et en considérant le gaz de bosons aux conditions limites de température et de potentiel chimique, on obtient le nombre de particules à l'état d'énergie  $\varepsilon = 0$  :

$$N_{\varepsilon=0} \approx N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right] \quad (2.30)$$

Avec  $T_B$  la température de Bose donnée par :

$$T_B = \frac{3.31\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{d}{g} \right)^{2/3} \quad (2.31)$$

ou  $m$  la masse et  $d$  la densité.

La température de Bose détermine la température charnière pour laquelle les particules se répartissent soit dans les états supérieurs d'énergie, soit se retrouvent toutes au niveau fondamental :

$$T < T_B : N_{\varepsilon=0} \approx N$$

La température de Bose est inversement proportionnelle à la masse des particules concernées, ce qui implique que pour opérer à une température critique élevée, la masse des particules doit être la plus faible possible.

Parallèlement au développement présenté plus haut, il est possible de percevoir la condensation de Bose-Einstein telle qu'elle est décrite par Kasprzak *et al* dans la référence (Kasprzak, Richard, André, & Le Si Dang, 2007). Cette description fait appel à la longueur d'onde de De Broglie, relative à l'extension spatiale d'une particule :

$$\lambda_{DB} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.32)$$

Si on considère une densité de particules  $N$  avec une distance moyenne entre particules de  $d = N^{1/3}$  à des conditions normales de température et de densité, la longueur d'onde de

De Broglie est inférieure à la distance inter-particulaire (cas d'un gaz classique). Par contre, si la température est abaissée et que la densité augmente,  $\lambda_{DB}$  devient comparable à  $d$ .

C'est pourquoi, au lieu d'utiliser un gaz d'atomes refroidi à une centaine de nanokelvins (Anderson, Ensher, Matthews, Wieman, & Cornell, 1995), l'utilisation de bosons de masse faible est envisagée.

Ainsi, ce nouvel état de la matière, faisant intervenir des polaritons à température ambiante, pourra être obtenu (Kasprzak, 2006), (Kena-Cohen, Davanço, & Forrest, 2008), (Zamfirescu, Kavokin, Gil, Malpuech, & Kaliteevski, 2002), (Snoke & Littlewood, 2010).

## 2.4 Le polariton

Le polariton est un boson composite résultat d'un couplage fort entre une onde électromagnétique et une onde de polarisation électrique. Autrement dit, il est possible de créer des polaritons dans un semi-conducteur en faisant interagir des excitons avec des photons de cavité. L'interaction forte entre les deux entraîne la disparition des états excitoniques et photoniques pour faire place à un état mixte exciton-photon. La masse de cette nouvelle particule est approximativement celle d'un électron, ce qui la rend  $10^4$  plus faible que la masse d'un atome, c'est ce qui justifie le fait que la température n'a pas besoin d'être abaissée à des valeurs proches du zéro absolu pour obtenir un condensat de polaritons. Les deux éléments composant cette particule sont présentés dans les sections suivantes.

### 2.4.1 L'exciton

L'exciton est une quasi-particule formée d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur. Lors d'une excitation optique, l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et reste lié à la charge positive laissée derrière lui par la force de Coulomb. Pris séparément, l'électron et le trou font partie du groupe des fermions. Leurs spins demi-entiers engendrent une quasi-particule de spin entier. Il est à noter que l'exciton sera considéré comme un boson seulement si la distance entre excitons est plus grande que la distance entre les fermions qui les composent. L'exciton signe sa présence avec un pic d'absorption à une énergie plus petite que l'énergie de gap, Figure 2.8, (Kittel, 1980).



Il existe plusieurs sortes d'excitons selon leur localisation dans la molécule et la distance électron-trou. La première est l'**exciton de Frenkel** qui se distingue par un rayon plus petit que le paramètre de maille,  $a_{\text{réseau}}$ , du semi-conducteur. Ici le terme rayon est employé par analogie au rayon de Bohr,  $a_B$ , de l'atome d'hydrogène qui sépare le noyau à son électron. La deuxième sorte est celle dite de **Wannier-Mott** où la paire électron-trou est délocalisée et se retrouve séparée par plusieurs sites. Enfin, le dernier type d'exciton est celui dit à **transfert de charge (CTX)**. La paire est non seulement délocalisée mais est aussi sur des molécules différentes. Les conditions pour appartenir à l'un ou à l'autre de ces types d'exciton dépendent du rapport entre l'énergie de liaison fondamentale,  $E_l$ , et de l'énergie du gap,  $E_g$  (Gosselin, 2009).

Frenkel :  $E_l > 0.2 \text{ eV}$  où  $a_B \approx a_{\text{réseau}}$

Wannier-Mott :  $E_l < 0.2 \text{ eV} < E_g$  où  $a_B > a_{\text{réseau}}$

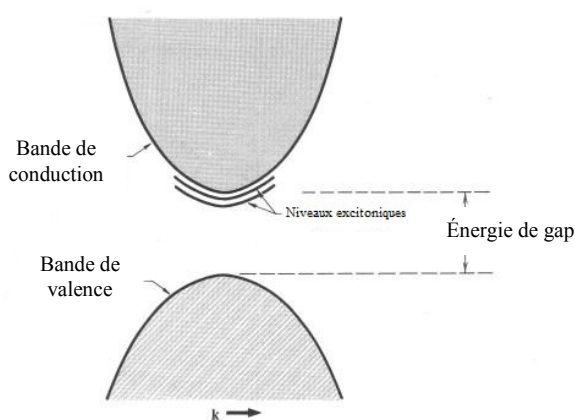


Figure 2.8 : Représentation de la bande de valence et de la bande de conduction avec les niveaux intermédiaires où les excitons peuvent se former.

L'absence de réseau cristallin dans la structure moléculaire des polymères diminue la probabilité de former un exciton Wannier-Mott. C'est pourquoi l'exciton le plus répandu dans les matériaux organiques est celui de type Frenkel.

### 2.4.2 Le couplage fort

Le couplage fort se traduit par la disparition des états excitonique et photonique du système pour être remplacés par un état mixte exciton-photon (Bradley & Bulovic, 2010). Plus concrètement, cette interaction se manifeste par l'apparition d'un dédoublement dans le croisement des relations de dispersion de l'exciton et du photon données dans la Figure 2.9. La branche supérieure représente la branche haute des polaritons et celle du bas la branche basse. La séparation entre les deux a pour valeur  $\hbar\Omega_R$ , ou  $\Omega_R$  est la pulsation de Rabi (Hladik, Chrysos, Hladik, & Ancarani, 2009).

Le système de couplage exciton-photon est représenté par l'expression de deux oscillateurs harmoniques amortis lié par un facteur de couplage  $V$ . L'expression de la matrice de cette quasi-particule s'écrit comme suit :

$$M = \begin{pmatrix} E_v - i\gamma_v & V \\ V & E_X - i\gamma_X \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Où  $\gamma_v$  et  $\gamma_X$  sont les termes d'amortissement du photon et de l'exciton respectivement. Ils doivent être présents afin de rendre compte du temps de vie du photon à l'intérieur de la cavité et du temps de cohérence de l'exciton. Le terme de couplage  $V$  s'écrit :  $V = \sqrt{\frac{2E_v\omega L_c}{\hbar(L_r + L_c)}}$

ou  $L_c$  et  $L_r$  sont les longueurs de la couche active et de la cavité résonnante.

La matrice précédente a deux énergies propres identifiées par  $E_{LP}$  pour la branche basse de polaritons et  $E_{UP}$  pour la branche haute. La partie réelle de l'expression qui suit fait référence à l'énergie des modes propres et la partie imaginaire à leur élargissement homogène.

$$E_{LP,UP} = \frac{1}{2}(E_v + E_X) - \frac{i}{2}(\gamma_v - \gamma_X) \pm \hbar\Omega_R \quad (2.34)$$

Avec :  $\Omega_R = \sqrt{4V^2 + (\delta - i(\gamma_v - \gamma_X))^2}$

$\delta$  est la différence d'énergie entre le photon et l'exciton ( $E_v - E_X$ ).

Dans le cas où il y a résonance entre le photon et l'exciton ( $\delta = 0$ ) deux cas de figure s'offrent à nous :

1)  $4V^2 < |\gamma_v - \gamma_x|^2$  : la pulsation de Rabi est imaginaire, les deux modes propres auront la même énergie, il n'y aura pas de dédoublement → **Couplage faible.**

2)  $4V^2 > |\gamma_v - \gamma_x|^2$  : la pulsation est réelle, les deux modes auront des énergies différentes pour un élargissement identique → **Couplage fort.**

Lorsqu'une interaction forte est obtenue et que le dédoublement apparaît, les polaritons sont répartis, pour la grande majorité, sur la branche haute des polaritons. Le peuplement de la branche basse se fait en augmentant la densité d'excitons, et ceci, en intensifiant la puissance du laser d'excitation. Une densité élevée crée des collisions entre excitons, ce qui implique que certains vont être éjectés à des niveaux plus énergétiques tandis que d'autres, par conservation d'énergie et d'impulsion, vont peupler la branche basse des polaritons (Faure, et al., 2009), (Zamfirescu, Kavokin, Gil, Malpuech, & Kaliteevski, 2002).

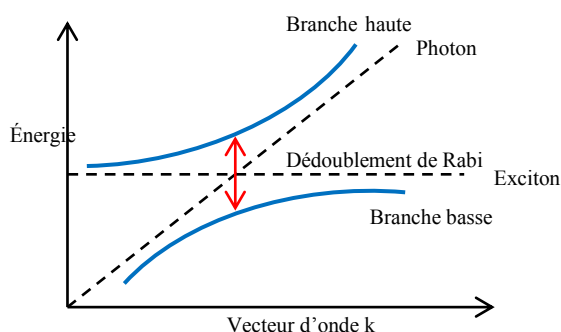


Figure 2.9 : Schéma de la relation de dispersion pour un photon et un exciton sans qu'il y ait couplage entre les deux (lignes en tirés), et avec un couplage fort (traits pleins).

## 2.5 C8S3 et F8BT

Le polymère choisi pour la création d'un condensat dans un milieu solide organique est le colorant de cyanine C8S3. Ce polymère a la particularité d'être composé d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile qui lui permet de former des agrégats, en forme de tubes,

de quelques nanomètres de largeur sur plusieurs centaines de nanomètres de longueur au contact de l'eau, Figure 2.10. Lorsque le C8S3 passe de sa forme monomérique à sa forme polymérique son spectre d'émission subit un décalage vers le rouge (Lyon, Eisele, Kirstein, & Rabe, 2008). Cette variation est propre à la présence de ces agrégats que l'on nomme agrégats-J, la lettre J faisant référence à leur découverte en 1936 par E. E. Jelly (ils sont aussi attribués à G. Scheibe qui les a découverts indépendamment la même année).

Cette forme tubulaire confère au C8S3 des propriétés optiques importantes pour la génération d'excitons de Frenkel avec une énergie de liaison et une force d'oscillateur élevée.

Les références suivantes présentent la théorie détaillée sur la formation d'exciton dans ce type d'agrégats en général (Sheppard, 1942), (Egorov, 2009) et sur le C8S3 en particulier (Lyon, Eisele, Kirstein, & Rabe, 2008), (Didraga & Knoester, 2004), (Pugzlys, Hania, Augulis, Duppen, & Van Loosdrecht, 2006).

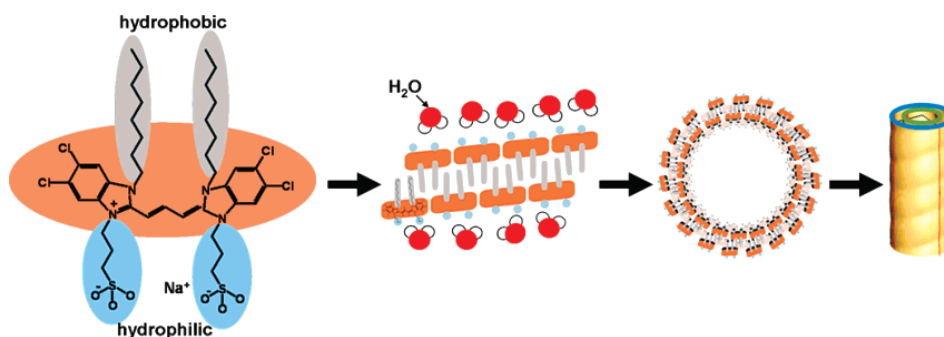


Figure 2.10 : Structure du C8S3 tirée de la référence (Lyon, Eisele, Kirstein, & Rabe, 2008). De gauche à droite une représentation de sa forme monomérique à celle de polymère au contact de l'eau.

Malgré les propriétés particulières de ce polymère conjugué, propice à la génération de polaritons, ce n'est pas lui mais le F8BT qui est utilisé lors du développement et de la réalisation des différents tests pour la fabrication d'une cavité organique à modes de galerie. Ceci pour plusieurs raisons purement pratiques telles que son prix, son temps de dissolution et son efficacité photoluminescente qui facilite l'alignement et la prise de mesures. Le F8BT a fait l'objet d'une intense recherche pour son utilisation comme milieu de gain dans les lasers

organiques (Wenger, Tétreault, Welland, & Friend, 2010), (Xia R. , Heliotis, Hou, & Bradley, 2003), (Liu, Ruseckas, Montgomery, Samuel, & Turnbull, 2009).

La synthèse de ce fluorène a été motivée par l'obtention d'une efficacité photoluminescente importante en mélangeant deux monomères, l'un représentant le donneur (F8) et le deuxième l'accepteur (BT), où le décalage entre les niveaux d'énergie est tel que la recombinaison des excitons soit privilégiée sur leur migration. La courbe d'absorption du F8BT est présentée en annexe avec les caractéristiques fournies par la compagnie. Son pic d'absorption dans le visible se situe à 435 nm pour une largeur à mi-hauteur de 60nm, ce qui correspond à des photons d'énergie de  $2.85 \pm 0.35$  eV.

Lorsqu'un photon est absorbé par le monomère F8, l'électron passe du niveau HOMO au niveau LUMO de ce monomère pour ensuite migrer vers le niveau LUMO de l'accepteur (BT), situé à une énergie plus basse, où il reste lié par la force de Coulomb au trou se situant dans le niveau HOMO du donneur (F8). Il en résulte une efficacité lumineuse pour ce fluorène autour de 50%, pour un maximum de 70% (Sardone, et al., 2007).

Tableau 2-1 : Résumé des propriétés du F8BT tiré de la référence (Xia R. , Heliotis, Hou, & Bradley, 2003).

	$\lambda_{ex}$	$\lambda_{ASE}$	n	PLQE
F8BT	440 nm	576 nm	1.69	58±5 %

Son nom chimique entier est le : poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] et sa structure moléculaire est présentée sur la figure suivante :

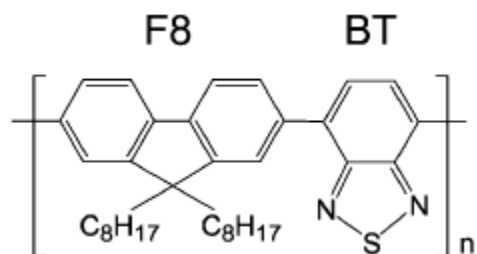


Figure 2.11 : Structure chimique du F8BT.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, trois thèmes ont été abordés, les cavités à modes de galeries, le matériau organique semi-conducteur utilisé et le phénomène de condensation. L'abstraction a été faite sur le développement d'une théorie détaillée afin de ne pas se lancer dans des démonstrations lourdes qui n'apportent pas un éclaircissement certain. Cependant, les outils nécessaires à la compréhension des chapitres qui vont suivre ont été présentés, tels que le facteur de qualité et l'ISL, deux grandeurs qui sont reprises tout au long de ce mémoire pour la caractérisation des cavités fabriquées.

## **CHAPITRE 3 FABRICATION DES MICROCAVITÉS ET STRUCTURATION DU COPOLYMÈRE**

Dans ce chapitre, toutes les étapes de microfabrication sont reprises en commençant par les résonateurs en silice pour ensuite passer à ceux avec le matériau organique intégré.

Le procédé de fabrication des cavités en silice a été développé dans le groupe des microcavités au laboratoire de microphotonique. Il n'a pas été réalisé spécifiquement pour ce projet mais pour diverses applications telles que pour le développement de filtres spectraux, de microlasers à erbium ou encore pour des applications en biodétection. Néanmoins, comme la première étape de ce projet consiste au couplage de la photoluminescence d'un matériau organique semi-conducteur dans les modes de résonances d'une cavité diélectrique, la fabrication des cavités en silice est d'abord détaillée. Ensuite, les différentes techniques de dépôt d'un film organique sont présentées avec une comparaison entre elles pour l'obtention d'une qualité de film optimale en termes de rugosité et d'uniformité. La troisième partie de ce chapitre fait état du procédé spécifiquement développé pour ce projet où le matériau organique est intégré dans la fabrication. Ce procédé permet d'obtenir des cavités circulaires suspendues sur un pied en silicium avec le matériau organique semi-conducteur placé entre deux couches d'indice de réfraction inférieur. Les étapes similaires à celles de la fabrication des cavités en silice ne sont pas reprises, seules les étapes supplémentaires ou différentes sont présentées.

### **3.1 Fabrication des cavités en silice**

Les gaufres utilisées possèdent une épaisseur d'oxyde de 800 nm sur un substrat en silicium. Le calcul de l'épaisseur requise pour un guide d'onde plan afin de n'avoir qu'un seul mode en  $z$  est présenté dans la référence (Bures, 2009). Le calcul détaillé du choix de l'épaisseur de 800 nm pour les cavités utilisées au laboratoire de microphotonique est présenté dans le chapitre 3 de la référence (Bergeron, 2010). Ces calculs font état d'un deuxième mode autour de 840 nm. L'épaisseur de l'oxyde a donc été choisie légèrement inférieure à cette valeur afin d'éviter un deuxième mode transverse et de maximiser le confinement du mode fondamental.

Telle que mentionné précédemment, l'atout majeur des microcavités diélectriques circulaires est leur facilité de fabrication. Les étapes, de la photolithographie à la gravure chimique du silicium, sont simples et ne requièrent aucune étape critique d'alignement ou de gravure profonde. De

plus, comme tout se déroule en salle blanche, la contamination des cavités par des grains de poussière est évitée. Rappelons que les dimensions dont on parle ici sont de l'ordre du micromètre, chaque petite poussière peut altérer la résolution de la lithographie et nuire au procédé.

### 3.1.1 Photolithographie

La photolithographie consiste principalement à protéger une partie du substrat des étapes subséquentes de gravure ou de dépôt. Pour ce faire, deux éléments essentiels sont requis : une couche de masquage et un masque pour la définition des structures, voir Figure 3.1.

La couche de masquage est en général une résine photosensible. Son exposition à un rayonnement ultraviolet à travers un masque permet, soit de détruire les liens entre les chaînes polymériques qui la composent, dans le cas d'une résine dite *positive*, soit de créer ces liens dans le cas d'une résine *négative*. La première va reproduire les motifs présents sur le masque et la deuxième va être son complémentaire. Il est possible d'utiliser des couches sacrificielles autres telles que le chrome, l'or ou l'oxyde de silicium. Le plus important est de bien sélectionner le type et l'épaisseur du matériau afin que sa sélectivité de gravure soit suffisante pour avoir la profondeur souhaitée avant que la couche ne disparaisse complètement.

Le masque est l'élément où les motifs du dispositif sont reproduits. Il est constitué d'une plaque de quartz avec une fine couche de chrome structurée par lithographie par faisceau d'électrons. Cette technique de lithographie est lente et coûteuse mais à l'avantage de s'affranchir des problèmes de diffraction de la lumière. Elle permet de réaliser des motifs de très haute résolution. Le masque utilisé pour le projet est composé de cercles pleins en Cr de diamètres allant de 50  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 1  $\mu\text{m}$ .



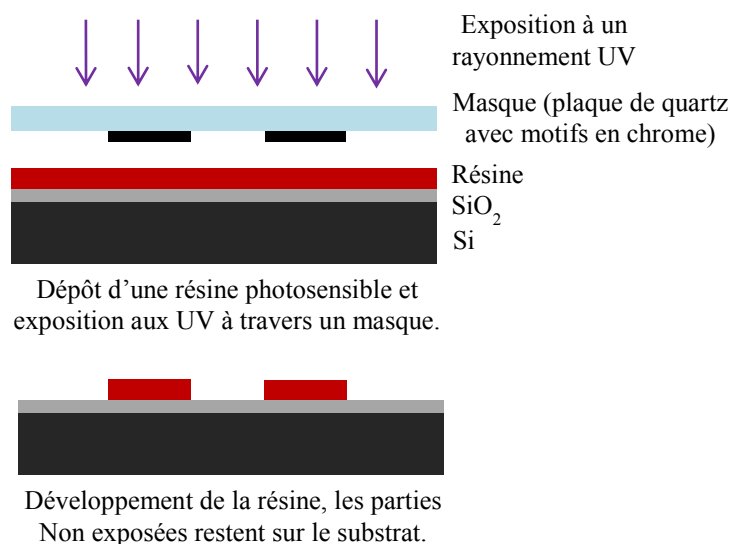


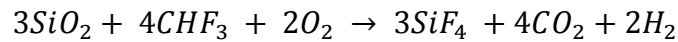
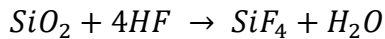
Figure 3.1 : Schématisation du principe de photolithographie.

Pour structurer nos microdisques en silice, nous utilisons une résine positive de type Shipley S1813. Elle est étalée sur le substrat par tournette à 4000 rpm pendant 30 s. L'utilisation d'une résine nécessite, le plus souvent, la déshydratation préalable de la gaufre sur une plaque chauffante pour en améliorer l'adhérence. La gaufre est déposée pendant un minimum de 15 min sur une plaque chauffante à 185°C. Après son étalement, la S1813 nécessite un recuit de 1 min à 115°C afin d'éliminer les restes de solvant. L'exposition au rayonnement ultraviolet se fait grâce à une aligneuse MA4 qui fournit une intensité lumineuse de 24 mW.s/cm<sup>2</sup> de la raie à 365 nm d'une lampe au mercure. Après son exposition, elle est directement développée dans une solution chimique constituée de différents solvants (MF-319), ce qui permet d'éliminer toutes les parties de la résine qui ont été fragmentées lors de l'exposition. Le développement de la Shipley S1813 prend 1.2 min et nécessite une agitation permanente de l'échantillon. On obtient ainsi des disques en résine de diamètre variable et de 1.54 µm d'épaisseur. La gaufre est alors prête à passer à l'étape suivante : la gravure de l'oxyde

### 3.1.2 Gravure de l'oxyde de silicium

L'oxyde de silicium peut être gravé de deux façons : dans une solution d'acide fluorhydrique, gravure liquide isotrope, ou grâce à une gravure par ions réactifs (RIE pour *Reactive Ion Etching*), gravure sèche anisotrope où un mélange de gaz de  $\text{CHF}_3$  et d' $\text{O}_2$  est utilisé.

Les réactions de l'oxyde avec ces deux produits sont les suivantes :



Grâce à la nature purement chimique de la réaction, la première technique a l'avantage d'offrir une meilleure rugosité de surface. Cependant, un des aspects qui pourrait représenter un désavantage à ce type de gravure est sa nature isotrope car le profil des bords, au lieu d'être vertical, est en angle. L'observation des cavités par microscope électronique, présenté sur la Figure 3.3 (a), montre le type de cavités obtenues avec cette gravure. De plus, les produits acides impliqués dans ce procédé présentent un danger pour l'opérateur, ils ne peuvent pas être manipulés dans toutes les hottes chimiques et nécessitent de l'équipement d'utilisation et de protection spécifiques.

La gravure par ions réactifs a l'avantage d'être anisotrope, sa nature physico-chimique implique une rugosité de surface plus importante et donc une diminution du facteur de qualité. Elle est réalisée grâce à la création d'un plasma, des gaz impliqués dans la gravure, entre deux plaques métalliques. Les échantillons sont placés sur la plaque inférieure qui sert aussi d'anode au processus, ainsi lorsqu'une tension est appliquée entre ces deux plaques, les ions sont accélérés vers la surface des échantillons et interagissent physiquement et chimiquement avec les particules présentes sur le dessus. La Figure 3.2 présente le principe de fonctionnement d'une RIE.

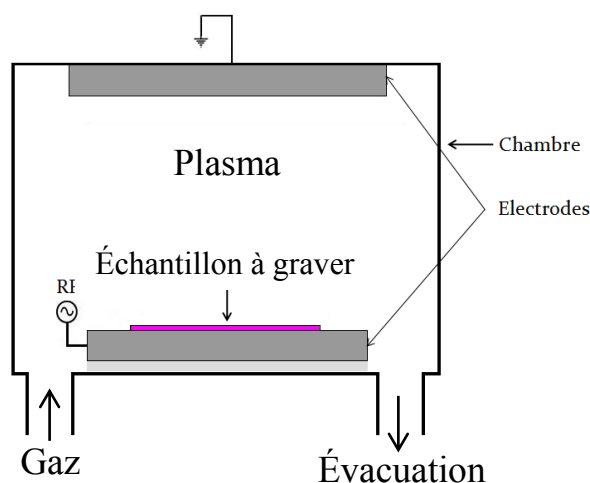


Figure 3.2 : Chambre d'une RIE, les gaz réactifs sont introduits par le tube de gauche et le tube de droite permet d'évacuer les gaz afin d'avoir une pression stable à l'intérieur de la chambre.

Cette technique de gravure favorise aussi l'apparition d'ondulations sur le plateau en oxyde, ce qui nuit au confinement de l'onde électromagnétique, Figure 3.3 (b). Ces ondulations proviennent du relâchement de stress sur le film d'oxyde lors de la gravure. En effet, il est à préciser ici que les gaufres utilisées pour la fabrication comprennent une partie principale en silicium de plusieurs centaines de micromètres, une couche d'oxyde thermique d'épaisseur contrôlée servant de matériau pour les cavités, et aussi, d'un film d'oxyde sur la face arrière de la gaufre. Lors de la gravure sèche, seule la couche sur la face avant est gravée, ceci entraîne un stress qui se matérialise par l'apparition d'ondulations (Bergeron, 2010). Alors que la gravure humide s'attaque à l'oxyde présent sur toute la gaufre et évite ainsi la création de stress et l'effet de relâchement sur les parties en oxyde lors de la gravure du pied, Figure 3.3 (a).

Si la gravure RIE est préférée à celle au HF, il est possible d'éviter ces ondulations de deux façons, soit avec un recuit à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 5h dans un four à oxydation, soit en diminuant tout simplement le temps de gravure du pied, un diamètre plus large va réduire le relâchement de la tension de surface de l'oxyde et permettre de maintenir le disque plan. Les paramètres utilisés pour la gravure RIE sont une pression des gaz de 100 mT pour une puissance appliquée entre les plaques de 300 W. La quantité de  $\text{CHF}_3$  et de  $\text{O}_2$  varie selon l'efficacité de la pompe de la RIE,

les quantités utilisées pour graver l'oxyde est de 10 sccm de  $\text{CHF}_3$  et de 1.4 sccm d' $\text{O}_2$ . L'important est de maintenir la pression à 100 mT et le ratio de  $\sim 11\%$  entre ces deux gaz.

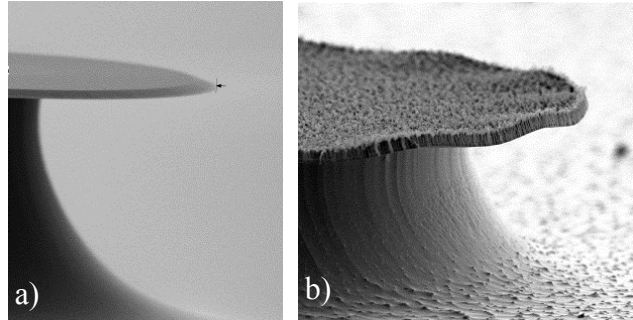


Figure 3.3 : Images MEB d'une cavité à profil a) en pente suite à une gravure liquide au HF d'un disque de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et b) ondulé suite au relâchement des tensions de surface lors de la gravure du pied en silicium pour un disque de diamètre de 200  $\mu\text{m}$ . Le voltage utilisé pour la prise de ces images est de 5 kV pour (a) et 2 kV pour (b).

### 3.1.3 Gravure du pied en silicium

La suspension du disque en oxyde est réalisée par une gravure chimique du silicium avec un gaz de  $\text{SF}_6$  dans une RIE. Le plasma est généré par une source ICP (*inductively coupled plasma*) qui permet une meilleure isotropie de la gravure par rapport à une RIE conventionnelle. Le taux de gravure est de 3  $\mu\text{m}/\text{min}$  mais n'est pas constant, la nature chimique de ce procédé induit une variation du taux de gravure selon le nombre d'échantillons présent ainsi que leur position sur la gaufre de conditionnement. Toutefois, la différence de gravure ne sera pas critique pour la fabrication des cavités ayant un diamètre entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ .

Après l'étape de gravure, la résine est décapée soit dans une solution comme un bain de piranha ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou d'acétone, soit par à un plasma d'oxygène. Au terme de cette étape, les cavités en silice sont fabriquées, elles peuvent passer à l'étape de caractérisation ou subir, comme dans notre cas, d'autres changements pour les préparer à une utilisation avec un matériau organiques semi-conducteur.

### 3.1.4 Diminution du diamètre

Tel que mentionné dans la partie lithographie, le masque disponible pour la fabrication contient des cavités circulaires de diamètre variant de 50 à 200  $\mu\text{m}$ . Cependant, il est montré dans (Redding, Marchena, Creazzo, Shi, & Prather, 2010) que la détection en champ lointain, c'est-à-dire la détection des modes de radiation, requiert des cavités de diamètres inférieurs à 20  $\mu\text{m}$ . Pour ce faire, nous avons eu recours à deux méthodes afin de diminuer le diamètre des cavités : découpage des disques par faisceau d'ion focalisé *Focused Ion Beam* (FIB) et refonte au laser  $\text{CO}_2$ .

Le **FIB** est une technique de pointe qui permet de focaliser un faisceau d'ions énergétique, généralement du gallium, sur un diamètre de 7 nm. Les ions projetés vers l'échantillon pulvérisent les atomes présents à la surface. Le temps de focalisation sera ajusté selon la profondeur de gravure souhaitée.

La définition des motifs à graver est facilitée grâce à la présence d'un microscope électronique à balayage. Il permet de visualiser très distinctement la surface de l'échantillon et d'établir le patron que suivra le faisceau d'ions. Le FIB trouve son utilité dans le micromachinage, la coupe d'échantillons mais aussi dans le dépôt de couches telles que le platine et l'oxyde de silicium. Pour la découpe des cavités en silice, la largeur du pied va être l'élément critique. Une cavité de taille réduite est nécessaire mais le pied ne doit pas être trop fin, pour ne pas faire basculer le plateau Figure 3.4 (a), ou trop épais pour ne pas bloquer la chute de l'anneau Figure 3.4 (b). Une recherche approfondie n'a pas été réalisée pour déterminer la largeur adéquate du pied, cependant, les différentes gravures réalisées montrent qu'une largeur supérieure à 3  $\mu\text{m}$  est nécessaire pour que la solidité du pied soit suffisante lors du découpage par faisceau d'ions, Figure 3.4 (c). Il est à noter que ce diamètre représente une limite minimale qui est difficilement contrôlable avec précision, des largeurs de pieds plus pratiques à obtenir ( $> 5\mu\text{m}$ ) ont plutôt été utilisées. Ces dimensions ont permis l'obtention de cavités avec un diamètre de disque variant entre 12  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ .

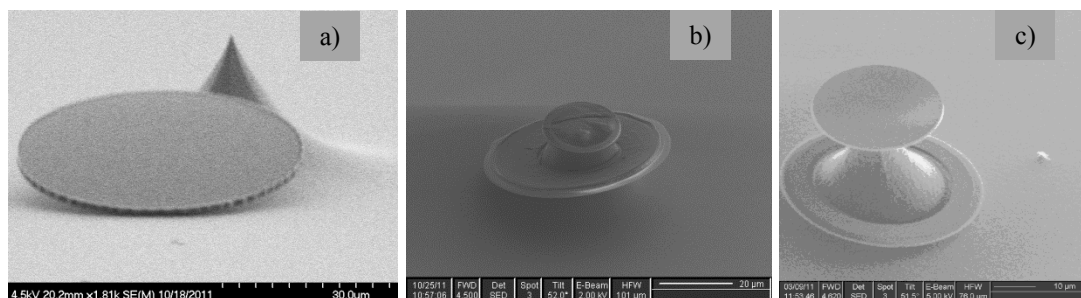


Figure 3.4 : Importance de la largeur du pied lors de la découpe au FIB, a) un pied trop fin entraîne la perte du plateau et b) un pied trop épais empêche l'anneau de tomber sur le substrat, c) cavité avec les dimensions adéquates. Les dimensions des cavités et le voltage utilisé sont mentionnés au bas de chaque image.

**La refonte au laser CO<sub>2</sub>** a été développée pour diminuer la rugosité de surface après la gravure de l'oxyde de silicium. La refonte lisse les bords et permet de diminuer les pertes par diffusion. Le facteur de qualité est ainsi augmenté d'un facteur 10 entre une cavité en forme de disque et un autre en forme de tore. La Figure 3.5 montre l'image d'une cavité avant (a) et après la refonte (b). Un article paru en 2011 (Jager, et al., 2011) indique comment, en venant tour à tour refondre le disque et graver le pied en silicium, on obtient des microsphères en silice sur un pied en silicium. Il est ainsi possible de profiter du haut facteur de qualité des sphères tout en maintenant la présence du substrat, ce qui facilite la manipulation et permet le développement de systèmes intégrés comprenant ces dispositifs à haut facteur de qualité.

Le laser fournit une grande énergie à la cavité dans un court laps de temps. Ceci est suffisant pour que la cavité soit refondue et se reforme uniformément autour du pied par lequel l'énergie est évacuée. Cette technique de refonte est aussi appliquée pour la fabrication de microsphères en silice.

### 3.2 Fabrication des microsphères en silice

Les microsphères ont le facteur de qualité le plus élevé pour les résonateurs à modes de galeries, elles ont aussi l'avantage d'offrir un diamètre plus petit que les cavités circulaires grâce à leur méthode de fabrication à partir d'une fibre SMF28 effilée. Diamètre qui, rappelons-le, est un paramètre important pour la détection des pertes par radiation. Il est bien entendu possible de

fabriquer des cavités de diamètre équivalent à ceux des sphères, pour ce faire, un masque avec des disques en chrome de diamètres allant de 5  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  est en cours de réalisation. En attendant, les sphères offrent une bonne alternative comme résonateur avec un très bon facteur Q ( $\sim 10^8$ ) et un diamètre réduit (jusqu'à 16  $\mu\text{m}$ ), surtout si l'on considère les quelques minutes suffisant à leur fabrication.

La fibre SMF28 est tout d'abord dénudée sur une longueur de quelques centimètres pour ne laisser apparente que la gaine en silice de 125  $\mu\text{m}$ . Elle est ensuite fixée par une de ses extrémités sur le porte-échantillon placé sous le faisceau du laser  $\text{CO}_2$ . L'autre extrémité est accrochée à un poids laissé libre de façon à ce que lors de la refonte, le poids vienne tirer sur la fibre et l'étirer jusqu'au 10<sup>ème</sup> de son diamètre initial, valeur pour laquelle la fibre se brise. Ensuite, un des bouts est refondu pour former une sphère parfaitement uniforme d'un diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$ . La Figure 3.5 (c) représente une image MEB d'une de ces microsphères. Ces sphères ont été réalisées par, Francis Vanier, étudiant au doctorat au laboratoire de microphotonique.

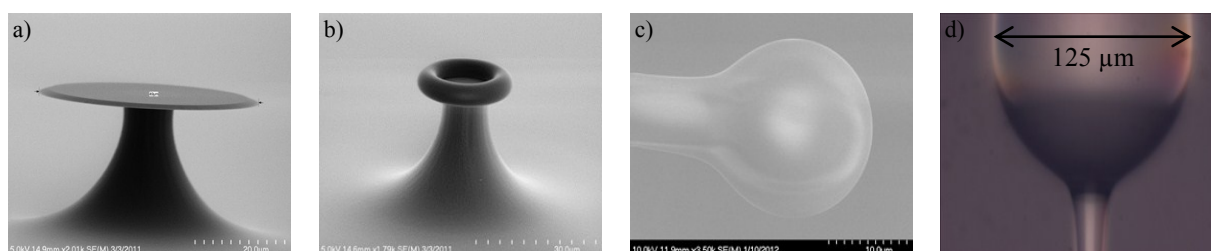


Figure 3.5 : Image prise au MEB avec un voltage de 5kV a) d'un disque avant la refonte au laser  $\text{CO}_2$ , b) après la refonte. c) Microsphère en silice de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre, voltage utilisé de 10 kV, d) Image au microscope optique de la région de séparation entre la partie étirée du guide et celle gardée intacte.

### 3.3 Techniques de dépôt du copolymère

La première étape est de déterminer les meilleurs paramètres pour l'obtention d'un film à partir d'une solution de F8BT. Le copolymère est obtenu via la compagnie American Dye Source (ADS) sous le nom de ADS133Ye, la fiche signalétique du F8BT fournie par la compagnie est

présentée en annexe. La poudre, en forme de filaments et de couleur jaune, est mélangée à un solvant pour obtenir du F8BT sous forme de solution et à la concentration désirée. Selon le poids moléculaire du polymère et la qualité du solvant, la poudre sera plus ou moins difficile à dissoudre, d'où l'utilisation d'un agitateur magnétique pour obtenir une solution homogène.

### 3.3.1 Préparation de la solution

Le F8BT est pesé et déposé dans une fiole avec le solvant choisi et un agitateur magnétique. Le contenant est fermé et scellé avec un film de paraffine afin d'éviter l'évaporation du solvant. Le tout est placé sur une plaque chauffante à 50°C pendant 2h avec une vitesse de rotation de l'agitateur de 300 rpm. La température est contrôlée grâce à un thermostat immergé dans un bécher rempli d'eau et placé juste à côté de la fiole. Les différents solvants utilisés pour la dissolution du F8BT sont le chloroforme, le toluène et le xylène.

### 3.3.2 Optimisation des paramètres

La solution est déposée par différentes techniques sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Les substrats sont préalablement nettoyés dans des bains ultrasoniques d'acétone et d'isopropanol chacun pendant 15 min. L'acétone élimine les résidus organiques présents sur le substrat et l'isopropanol rend sa surface hydrophile, l'adhérence du polymère en est ainsi améliorée. Ceci correspond au nettoyage standard avant le dépôt de couches organiques (Campoy-Quiles, Sims, Etchgoïn, & Bradley, 2006), (Marcilla, Mecerreyes, Winroth, Brovelli, Maria del Mar Rodriguez Yebra, & Cacialli, 2010).

Les paramètres qui jouent un rôle important dans l'obtention d'une bonne qualité de film ainsi qu'une photoluminescence maximisée sont la température, la vitesse de dépôt, le solvant utilisé et la concentration. Les trois premiers paramètres ont été mesurés selon la photoluminescence du polymère qu'ils permettent d'avoir et le quatrième a été laissé constant à 20 mg/ml.

Avant de présenter les résultats obtenus pour ces différents paramètres. Les techniques de dépôt d'un polymère sont d'abord présentées et comparées :

#### « *Spin-coating* »

Le dépôt par tournette est le plus répandu. Il consiste simplement en un système muni d'un porte-échantillon et d'un système à aspiration sous vide pour maintenir l'échantillon fixe. Lorsque le



substrat est en place, la solution peut être déposée sur le dessus à l'aide d'une pipette. L'épaisseur du film va être proportionnelle à la vitesse de rotation et à la durée du dépôt. Dans le cas d'une solution de F8BT, où le copolymère est seulement mélangé à un solvant, il est difficile d'obtenir une courbe épaisseur-vitesse caractéristique. La courbe présentée sur la Figure 3.6 montre la variation d'épaisseur obtenue pour un dépôt pendant 2 min à différentes vitesses, pour une quantité de solution de 150  $\mu\text{L}$  préparée à partir de toluène. La quantité déposée a été déterminée de façon empirique pour des substrats de 2 cm x 1 cm. Le temps de dépôt entraîne une variation dans l'épaisseur du film mais pas de façon significative par rapport à la différence entre deux dépôts identiques. Il n'est pas possible de prédire l'épaisseur du film grâce à la vitesse et au temps de dépôt tel que pour les résines photosensibles. L'épaisseur du film doit donc être vérifiée après chaque dépôt. Les films obtenus ont une uniformité de  $\pm 15\text{nm}$  au centre de l'échantillon et une rugosité mesurée au profilomètre de 8 nm. La Figure 3.9 (a) montre un dépôt de F8BT sur des cavités préfabriquées en silice.

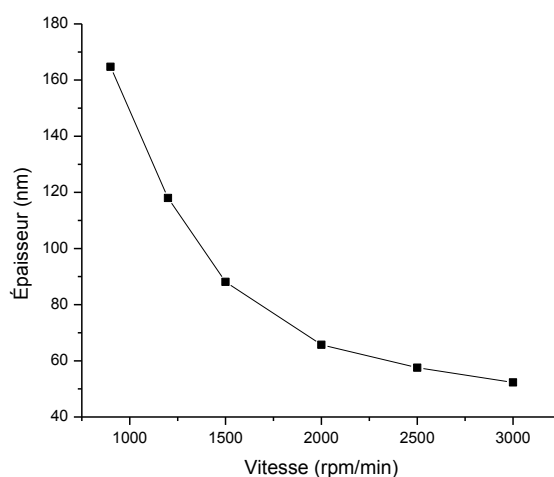


Figure 3.6 : Variation de l'épaisseur d'un film de F8BT en fonction de la vitesse de rotation de la tournette.

### « Drop-cast »

Comme son nom l'indique, cette technique consiste au dépôt d'une goutte de solution sur un substrat, le solvant s'évapore et laisse derrière lui un film de polymère. Le substrat doit être hydrophile pour que la goutte s'étale uniformément sur toute la surface de l'échantillon. Le drop-

cast peut se faire sous vide, sous une atmosphère contrôlée ou à l'air libre. La différence entre les trois techniques est la rapidité d'évaporation du solvant. Plus il y aura de particules dans l'air, plus l'évaporation sera lente. Cette technique peut s'avérer pratique si l'épaisseur de la couche n'est pas un paramètre critique. Il est difficile de contrôler la quantité de solution à déposer pour obtenir une épaisseur précise. De plus, l'évaporation lente du solvant peut entraîner une contraction et un décollement du film, ceci a été observé pour les échantillons laissés à l'air libre. Le dépôt sur les cavités n'a pas du tout été convaincant, l'épaisseur trop importante recouvre facilement la cavité en entier tel que représenté sur la Figure 3.9 (b).

### « *Dip-coating* »

L'immersion de l'échantillon dans la solution et son retrait à vitesse contrôlée se fait grâce à un bras mécanique relié à un moteur contrôlé par ordinateur, Figure 3.7, les vitesses minimale et maximale pouvant être atteintes sont respectivement 0.78 mm/min et 60 mm/min. Le désavantage principal de cette technique est la quantité de solution nécessaire pour l'obtention d'un film. Comme l'échantillon doit être plongé en entier dans un bécher, il en résulte une consommation plus importante de copolymère et une pollution plus rapide de la solution, contrairement à une technique qui nécessite un dépôt par micropipette où la quantité est contrôlée et où les contacts avec des éléments polluants sont limités. Cependant, les résultats obtenus avec cette méthode, quant à l'uniformité et la rugosité des films, ont été les plus convaincants, voir Tableau 3-1. Le dépôt sur cavité est présenté à la Figure 3.9 (c). Une évaluation de l'épaisseur en fonction de la vitesse montre que le plus important ici est le solvant utilisé et le poids moléculaire du F8BT. Plus il sera élevé, plus l'épaisseur de la couche sera importante.

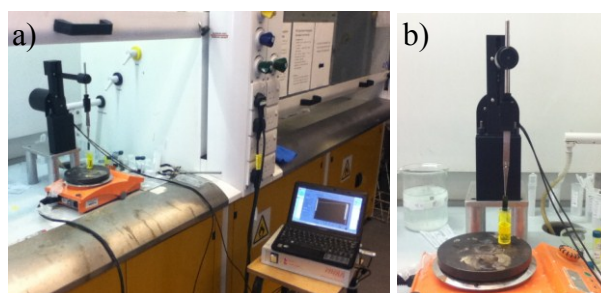


Figure 3.7 : Appareil pour dip-coating, a) appareil dans son ensemble avec l'ordinateur de contrôle, b) bras mécanique qui permet de plonger l'échantillon dans la solution.

### « Water-coating<sup>1</sup> »

Cette technique, assez originale, permet de déposer des films de polymère sur un substrat directement sous leur forme solide. L'échantillon est déposé dans un bécher et recouvert d'eau pure (HPLC), quelques  $\mu\text{L}$  de solution sont déposés sur la surface de l'eau, les tensions de surface entre le solvant utilisé (non chloré) et l'eau font que la solution s'étend uniformément sur la surface. Le film sèche ainsi sur l'eau par évaporation du solvant. Ensuite, l'eau est retirée par aspiration avec une pipette, Figure 3.8. Le film se dépose ainsi, sous sa forme solide, uniformément sur tout le substrat. Les films ont une épaisseur autour de 50 nm, il n'est pas possible d'obtenir des épaisseurs plus importantes car avec une quantité plus grande, les tensions de surface seraient plus élevées et la solution ne s'étendrait pas mais formerait des gouttelettes à la surface de l'eau. Cette technique s'avère utile pour des dépôts sur des surfaces réduites de l'ordre du cm, et sur des surfaces planes ou sans aspérités, de façon à ce que l'eau ne reste pas piégée à l'intérieur. L'excès d'eau peut d'ailleurs être retiré en laissant l'échantillon plusieurs heures dans une cloche sous vide.

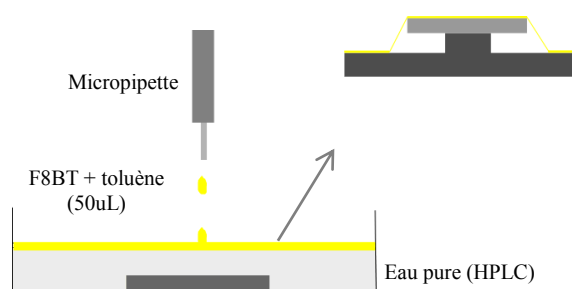


Figure 3.8 : Schématisation de la technique du water-coating.

Lors de la comparaison des différentes techniques de dépôt des polymères, il est bon de dissocier entre les polymères de structuration tels que de la résine, du PDMS, du PMMA, ou encore du parylène et les polymères semi-conducteurs, composés pour la plupart du matériau brut et du solvant. Dans le premier cas, des techniques spécifiques de dépôt ont déjà été largement établies selon la viscosité du polymère et l'épaisseur souhaitée. Les résines et le PMMA sont

---

<sup>1</sup> Technique de dépôt développée par Paul Westacott, étudiant au doctorat, sous la direction du Dr Natalie Stingelin,

généralement déposés par *spin-coating* alors que pour le PDMS, un dépôt par *drop-cast* est préféré, avec des étapes subséquentes de recuit et de séchage sous vide. Le parylène quant à lui bénéficie d'un appareil spécifique pour son dépôt, il est introduit sous sa forme monomérique dans un four allant jusqu'à 600°C où il s'évapore et se condense sous sa forme polymérique en se déposant uniformément dans toute la chambre contenant le substrat. Le poids introduit préalablement dans le four détermine l'épaisseur de la couche de parylène. Dans le cas des OSC, la tâche n'est pas aussi évidente, la rapidité d'évaporation des solvants, leur degré de mouillage, leur rapidité d'oxydation ou encore leur faible viscosité implique que pour chaque OSC, différentes techniques doivent être essayées et comparées afin d'établir celle qui répondra le mieux à l'application visée. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour le dépôt d'un film de F8BT à partir d'une solution de toluène, à une concentration de 20 mg/ml et un poids moléculaire de 99 kg/mole. Les premières colonnes correspondent aux résultats obtenus pour un film déposé sur un substrat en Si/SiO<sub>2</sub> alors que la dernière colonne fait état de la qualité du film sur les cavités en silice préalablement fabriquées. La comparaison des dépôts sur les cavités se fait qualitativement grâce aux images prises avec un microscope électronique à balayage.

Tableau 3-1 : Comparaison entre les différentes techniques de dépôt d'un film de F8BT.

	Épaisseur	Uniformité et rugosité	Dépôt sur cavités
<b>Spin coating</b>	40 nm – 350 nm	30 nm, 8 nm	Possible mais mauvaise répétabilité
<b>Drop cast</b>	$\geq 3\mu\text{m}$	x	Épaisseur trop importante, cavités noyées dans le polymère
<b>Dip coating</b>	250 nm – 600 nm	20 nm, 5 nm	Méthode considérée la plus efficace.
<b>Water coating</b>	Jusqu'à 100 nm	x	Possible mais le film encapsule toute la cavité, Figure 3.9 (e).

Pour chacune des techniques présentées, plusieurs séries de mesures ont été réalisées. Cependant, il est important de souligner encore une fois que ces résultats correspondent à des valeurs obtenues pour un poids moléculaire spécifique. Les premières expériences ont été réalisées avec du F8BT à 23 puis 26 kg/mole et les épaisseurs obtenues sont nettement inférieures à celles présentées dans ce tableau. Le rôle prépondérant du poids moléculaire dans la viscosité et donc dans l'épaisseur et la rugosité du film implique que pour chaque changement, des tests doivent être réalisés au préalable.

Les films de F8BT sur cavité ont montré une meilleure uniformité pour les dépôts par *dip-coating* et *spin-coating* réalisés à faible vitesse. La première technique est néanmoins plus utilisée car elle offre une bonne qualité de film plus fréquemment que par tournette, où la position de la pipette et la planarité du substrat sur le porte-échantillon jouent un rôle critique dans l'uniformité de la couche. Les images MEB de la Figure 3.9 montrent des cavités recouvertes de F8BT par les différentes techniques explicitées précédemment. L'image sur la Figure 3.9 (d) présente la cavité de la Figure 3.9 (c) après avoir été plongée dans du chloroforme. Cette technique tout à fait arbitraire a été utilisée pour perturber le film et ainsi vérifier son existence. L'apparence plus sombre du film par rapport à la silice est due à l'utilisation du détecteur pour électrons rétrodiffusés du MEB au lieu du détecteur pour électrons secondaires. Un microscope électronique à balayage muni d'un détecteur à électrons rétrodiffusés fournit une information supplémentaire quant à la composition chimique des matériaux présents. Il nous est possible de discerner le film de F8BT, apparaissant plus sombre à l'écran, malgré son invisibilité sur la Figure 3.9 (c).

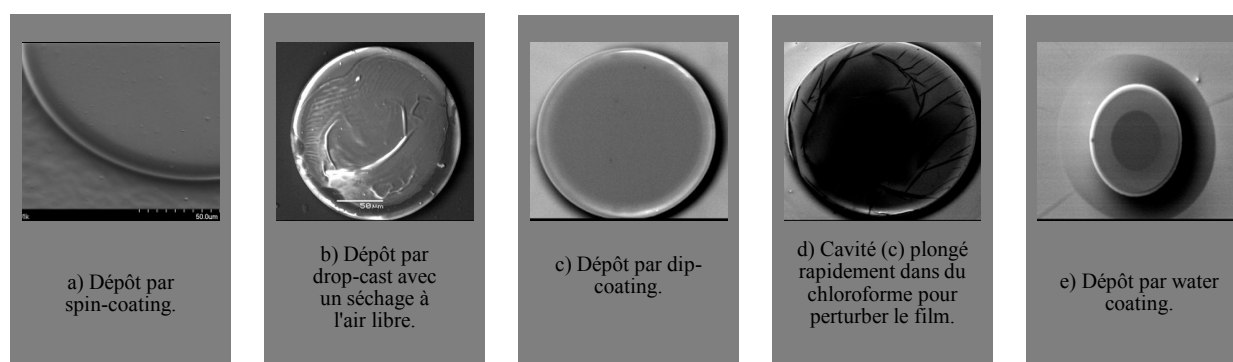


Figure 3.9 : Cavités recouvertes d'un film de F8BT par différentes techniques de dépôt. Le diamètre des cavités est de 200 μm pour (a-d) et 50 μm pour (e). Le voltage utilisé est de 10 kV.

Les différentes mesures réalisées afin de déterminer les meilleurs paramètres de dépôt du polymère n'ont pas été prises sur le même montage que celui utilisé pour la caractérisation. Un appareil spécifiquement dédié à la mesure de la photoluminescence (PL) des matériaux organiques a été utilisé, Figure 3.10. L'avantage de ce dispositif est que toutes les parties sont intégrées dans l'appareil que ce soit la source pour l'excitation ou le détecteur pour la récolte. Il suffit de placer le substrat sur le porte-échantillon fixe, Figure 3.10 (b) et de sélectionner la plage de mesure et la longueur d'onde d'excitation.

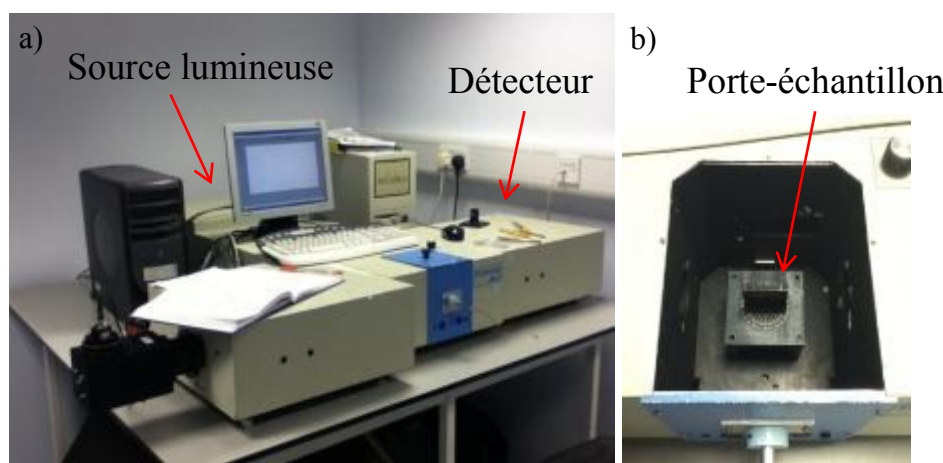


Figure 3.10 : a) appareil de mesure de la PL d'un film de F8BT, b) chambre ou se trouve le porte-échantillon.

Les résultats des tests sur la température de dépôt et les différents solvants, présentés sur la Figure 3.11, montrent une efficacité photoluminescente plus importante pour les échantillons comprenant un film préparé à base de chloroforme et déposé à température ambiante. L'augmentation de la température accélère l'évaporation du solvant sur l'échantillon à l'interface air/solution ce qui mène à un étirement plus grand du film sous le poids du liquide et donc à une épaisseur moins importante. Les résultats obtenus pour le chloroforme concordent avec ceux présentés dans l'article de (Sardone, et al., 2007) où une revue de littérature est réalisée sur l'efficacité photoluminescente du F8BT obtenu pour différents solvants. La structure moléculaire des solvants testés : chloroforme, xylène et toluène, ainsi que quelques caractéristiques sont présentées en annexe.

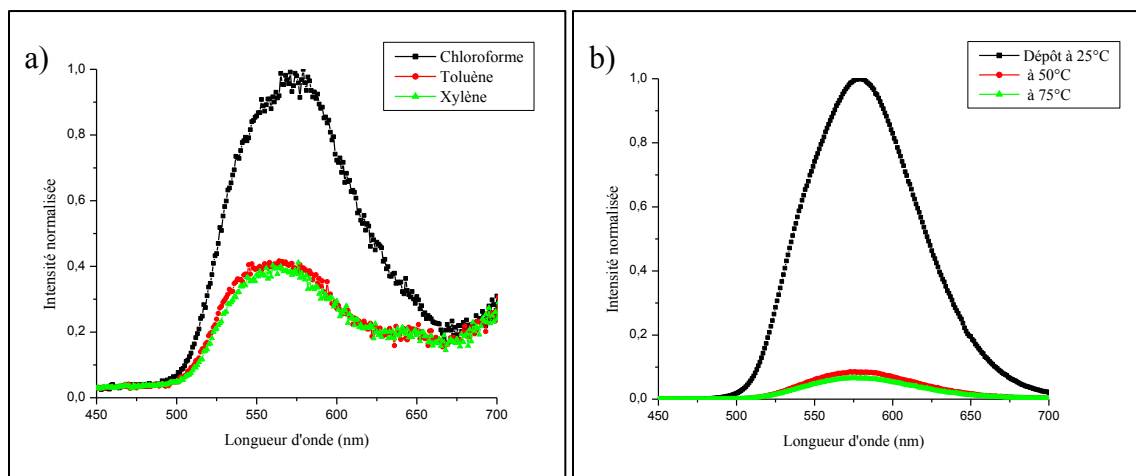


Figure 3.11 : Comparaison entre l'efficacité photoluminescente pour des films de F8BT déposés a) à température ambiante et dissous dans différents solvants et b) dissous dans du toluène et déposés à différentes températures.

Il est à noter que malgré ces résultats, le chloroforme n'a pas toujours été utilisé lors des tests sur le dépôt de F8BT, surtout pour des dépôts par tournette. Ce solvant est très volatil et il s'évapore avant que l'échantillon ne soit entièrement recouvert. C'est pourquoi le toluène a quand même été souvent préféré au chloroforme pour les tests de dépôts. Par contre, les échantillons destinés aux mesures de caractérisation ont bénéficié de meilleures conditions de préparation.

### 3.4 Fabrication des cavités en matériau organique

#### 3.4.1 Choix de la nouvelle configuration

La fabrication des cavités en polymère se heurte à plusieurs problèmes dont notamment l'étape de photolithographie pour la définition des motifs. Il est difficile d'utiliser une couche de masquage en polymère lorsque la structure à graver est elle-même un polymère. En effet, même si certains disques ne seront pas affectés par l'étape de développement, il sera difficile à la fin du procédé de retirer la résine restante sans endommager le fluorène en dessous. Néanmoins, l'utilisation de polymère en microfabrication n'est pas chose nouvelle, différentes techniques de lithographie ont été développées telles que la lithographie molle, qui comprend la réplique par moulage et par microcontact, la lithographie par nano-impression et la lithographie par nanoimpression assistée par UV. Ces techniques ont le même désavantage : le motif est réalisé

avec le matériau sous sa forme liquide. Le mécanisme d'évaporation du bord vers le centre implique un mouvement inverse du polymère afin de rééquilibrer la concentration. La forme finale s'apparentera plus à un anneau irrégulier qu'à un disque, forme difficilement exploitable pour la caractérisation. Une des solutions testées pour remédier au problème est l'utilisation d'une couche de masquage différente, dont la gravure et le développement n'affecterait pas le fluorène.

Le premier matériau testé est le chrome. Des essais préliminaires ont montré qu'une couche de F8BT n'était pas altérée dans une solution spécifique pour la gravure du chrome, appelé couramment *Cr etch*, composé de nitrate de cérium et d'ammonium, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. À partir de là, deux procédés ont été réalisés pour l'obtention de microdisques. Le premier utilise la couche de Cr comme masque et le second comme couche sacrificielle pour une photolithographie par soulèvement (*lift-off*), Figure 3.12 (a). Malgré l'obtention de disques uniformes, des résidus de Cr ont été observés après la gravure liquide Figure 3.12, résidus qui vont avoir comme effet d'atténuer la photoluminescence. La recombinaison électron-trou sera remplacée par une migration des électrons vers le métal.

Le deuxième type de matériau envisagé est l'utilisation d'un polymère protecteur dont les propriétés optiques n'influeraient pas sur le confinement de la lumière dans la couche active. Son indice de réfraction devra être inférieur à celui du F8BT et transparent dans la plage d'absorption et d'émission du copolymère. Le matériau choisi est le parylène-C, ses propriétés utiles sont présentées en annexe.

Il est intéressant de mentionner qu'un autre candidat, plus performant, a été trouvé dans la littérature : le cytop (Chang, Gwinner, Caironi, Sakanoue, & Sirringhaus, 2010), (Ismail, 2011). Ce polymère a la particularité de se dissoudre dans un solvant orthogonal<sup>2</sup> aux solvants usuels tels que le toluène et le chloroforme. Toutes les étapes de microfabrication peuvent être réalisées sans endommager le fluorène, et le cytop peut être retiré à la fin des opérations par dissolution sélective. Les facteurs limitant son utilisation sont sa disponibilité et son prix. En plus d'être dispendieux, il fait l'objet d'une réglementation qui impose des permis d'utilisation et des autorisations de douanes assez contraignantes en termes de temps. Ainsi, il n'a pas pu être utilisé

---

<sup>2</sup> Ne se dissolvent pas entre eux.



pour la fabrication réalisée ici. Cependant, les étapes de fabrication sont aussi bien adaptées pour le parylène que pour le cytop. La possibilité de retirer ce polymère à la fin des opérations permet d'envisager l'utilisation d'un masque de Chrome pour définir les disques lors de la gravure RIE. Le Cr serait ensuite retiré en même temps que le cytop. Une meilleure définition des disques serait obtenue ainsi qu'un confinement plus efficace dû à une différence d'indice plus importante entre l'OSC et l'air que celle avec le parylène-C.

Une autre contrainte quant à l'obtention de disques en polymère suspendus est la malléabilité du polymère : lors de la gravure du silicium, la couche viendrait simplement se coller sur le pourtour du pied. La solution envisagée est de maintenir la couche d'oxyde de silicium comme support de l'OSC. Elle sera choisie plus mince, 250 nm, et sera gravée par RIE afin d'éviter la gravure liquide qui pourrait endommager le F8BT ou le parylène. Ces cavités ne sont pas considérées comme des cavités tout organiques mais représentent une bonne alternative entre le dépôt de polymère directement sur les cavités en silice et les cavités fabriquées directement sur le substrat. La fabrication détaillée dans les sections qui vont suivre permet donc d'obtenir des cavités circulaires à plusieurs couches dont l'indice le plus élevé est celui du film en matériau organique du semi-conducteur.

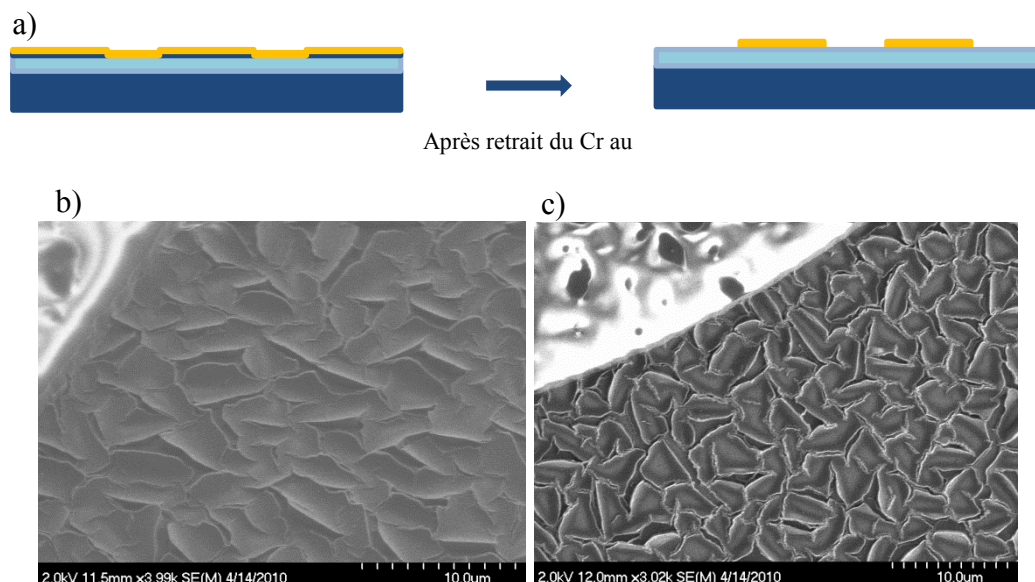


Figure 3.12 : La figure sur la ligne du haut est une schématisation des moules réalisée en Cr sur lesquels une couche de F8BT a été déposée (en jaune), sur la ligne du bas, des images au MEB des résidus de Cr sur le F8BT après son retrait dans une solution liquide Cr etch. Le voltage utilisé pour les deux images est de 2 kV.

### 3.4.2 Nettoyage de la gaufre et dépôt des polymères

On commence donc avec une gaufre en Si avec une couche de 250 nm de  $\text{SiO}_2$  thermique sur le dessus. La gaufre est coupée avec une pointe en diamant en rectangle d'environ 2 cm x 1 cm. Ces échantillons sont nettoyés dans un bain ultrasonique d'acétone et d'isopropanol de 15 min chacun. Les échantillons sont ensuite déshydratés sur une plaque chauffante, pendant 15 min et plus, à une température de 180°C.

Le F8BT est déposé soit par dip-coating à température ambiante et à une vitesse de retrait de 10 mm/min, soit par spin-coating à 1200 rpm pendant 2 min. L'épaisseur obtenue avec du chloroforme et une solution de 99 Kg/mole est de  $480 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  pour le dip-coating et  $350 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$  pour le spin-coating. Les échantillons sont ensuite recouverts d'un film de 250 nm de parylène C.

### 3.4.3 Photolithographie

Les étapes de photolithographie sont à peu près identiques à celles pour la fabrication des cavités en silice, à la différence qu'au lieu d'utiliser la photorésine S1813, on utilise la SPR220 3.0. Le choix de cette résine est dû à sa viscosité plus grande et donc à la possibilité d'obtenir une épaisseur plus importante, ce qui permettra de mieux protéger le parylène et le F8BT lors des étapes de gravure. De plus, elle est réputée avoir une meilleure adhérence sur les matériaux organiques que la S1813. Les paramètres standards, fournis par le fabricant, pour le dépôt de cette résine par tournette sont 3000 rpm pendant 30 s. Ils permettent d'obtenir une épaisseur de 2.8  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de la S1813, on obtient plutôt une épaisseur de 1.5  $\mu\text{m}$ .

Après le dépôt, les échantillons sont placés sur une plaque chauffante pendant 1.5 min à une température de 115°C pour que le solvant présent dans la résine s'évapore complètement. La résine est ensuite exposée à une lumière UV à une intensité de 31 mW.s/cm<sup>2</sup>. Après l'exposition la SPR220 doit être recuite encore une fois sur une plaque chauffante à 115°C pendant 1.5 min. Ceci permet de la durcir et d'empêcher que la résine non exposée ne soit dissoute dans le développeur (MF319). La SPR220 3.0 étant une résine positive, elle réagit de la même manière à l'exposition que la S1813, c'est-à-dire que c'est les parties non protégées résisteront au MF319. Développement qui dure 3 min et 30 s pour ce type de résine et doit aussi se faire avec une agitation permanente. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau et séchés au jet d'azote. Ils sont alors prêts à passer à l'étape suivante : la gravure physique au plasma d'oxygène. La Figure 3.15 montre l'allure des disques après chaque étape de microfabrication réalisée avec le F8BT et le C8S3.

### 3.4.4 Gravure du parylène et du F8BT

La gravure RIE par plasma d'O<sub>2</sub> est une gravure chimique. Lorsque les molécules d'oxygène bombardent la surface tous les matériaux organiques présents sont arrachés, d'où l'intérêt d'utiliser une résine épaisse. Une caractérisation de la vitesse de gravure de la SPR220, du parylène-C et du F8BT est présentée sur Figure 3.13. Les taux de gravures obtenus pour le parylène et la SPR220 sont approximativement les mêmes, nous avons : 200 nm/min pour la résine et 250 nm/min pour le parylène. Le taux de gravure du F8BT est de 100 nm/min. Il est un peu plus faible que celui de la résine mais non problématique puisque les épaisseurs réduites utilisées ici vont permettre de graver le

parylène et le F8BT en 7 min. L'épaisseur de résine restante ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) est suffisante pour la protection du parylène lors de la gravure de l'oxyde. Les paramètres utilisés dans la RIE sont une pression de 150 mT avec une puissance appliquée de 150 W. La quantité d' $\text{O}_2$  utilisée pour respecter ces paramètres est de 10 sccm.

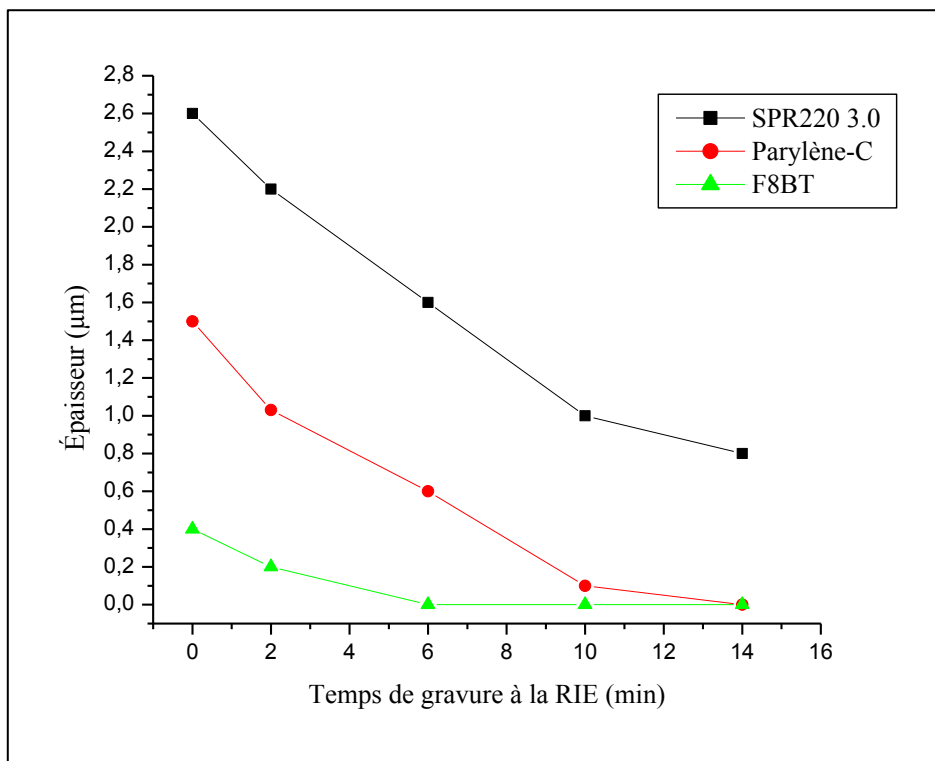


Figure 3.13 : Taux de gravure des différents polymères, la résine SPR220 3.0 (en noir), le parylène-C (en rouge) et le F8BT (en vert). Les paramètres utilisés sont une pression de 150 mT à 150 W de puissance appliquée entre les plaques de la RIE.

### 3.4.5 Gravure de l'oxyde de silicium

La couche de  $\text{SiO}_2$  est gravée à la RIE avec un gaz de  $\text{CHF}_3$ , suivant la réaction présentée à la section 3.2.2. La gravure liquide dans de l'acide fluorhydrique est évitée car elle rend le parylène poreux (Meng, Li, & Tai, 2008), (Liger, Rodger, & Tai, 2003) et annule ainsi son rôle de protecteur vis-à-vis du F8BT. Les images présentées sur la Figure 3.14 montrent la différence entre des disques gravés au HF ou au  $\text{CHF}_3$ . Au regard de ses résultats, la gravure sèche en RIE du  $\text{SiO}_2$  a été préférée à une gravure liquide. Un taux de 10 sccm de  $\text{CHF}_3$  à 100 mT et 300 W a été utilisé pendant 5 min.

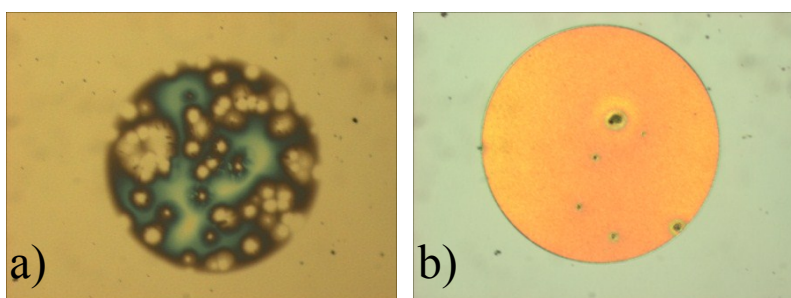


Figure 3.14 : Images au microscope optique de disques en parylène de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre obtenus pour deux types de gravure du  $\text{SiO}_2$ , a) dans une solution d'acide fluorhydrique pendant 5 min et b) avec un plasma de  $\text{CHF}_3$  à une pression de 100 mT et une puissance de 300 W.

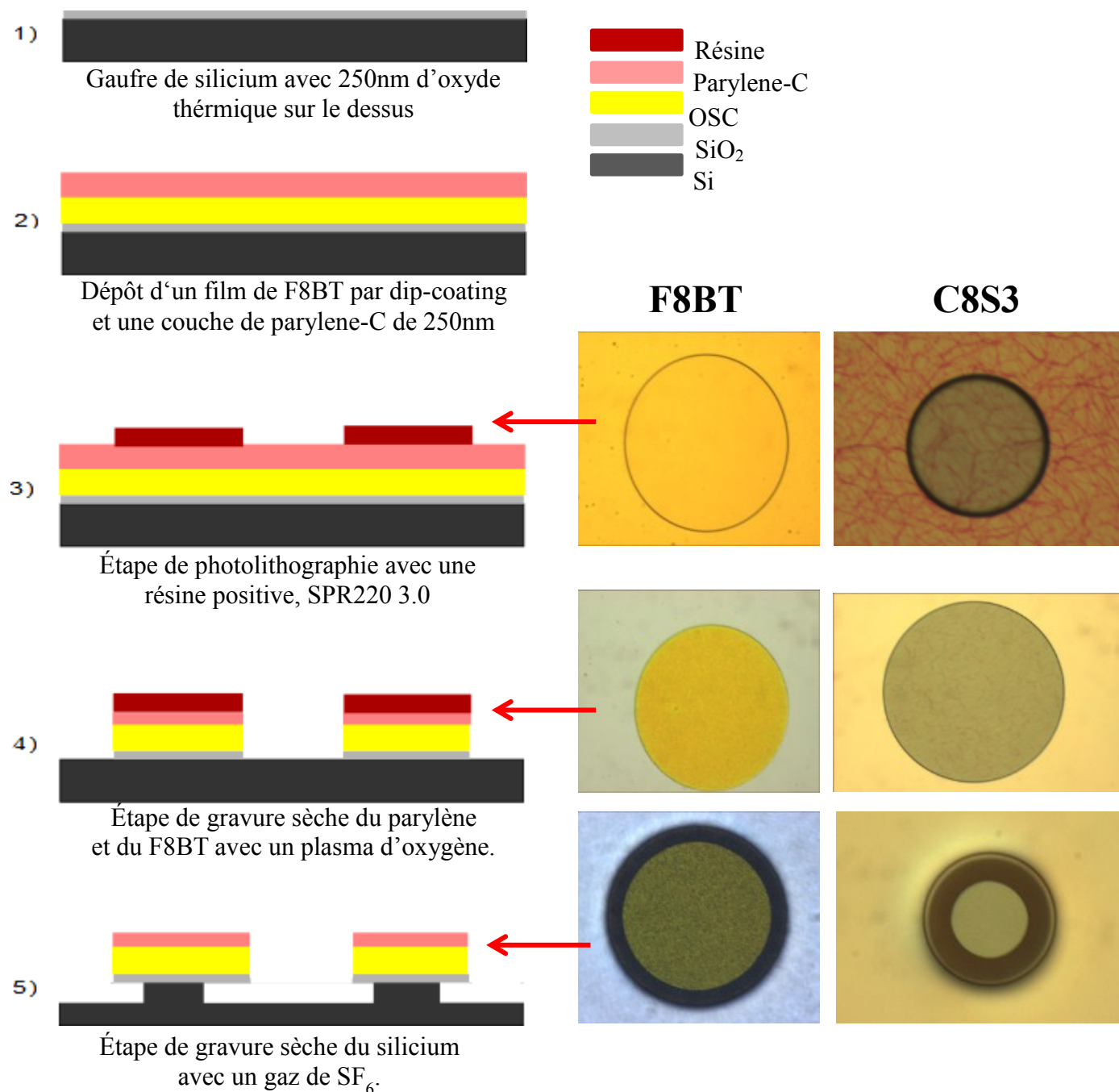


Figure 3.15: Étapes de microfabrication à gauche avec une photo prise du résultat par microscope optique, les images au centre sont pour les cavités fabriquées en F8BT et celles de droite pour du C8S3. Le diamètre des disques est de 200  $\mu\text{m}$ .

### 3.4.6 Gravure du pied en silicium

La gravure du pied de silicium se fait de la même façon que présentée dans la section 3.2.3. Toutefois, l'épaisseur d'oxyde étant plus petite (on est passé de 800 à 250 nm) les problèmes d'ondulation sont plus critiques, la largeur des bords va être limitée à 8  $\mu\text{m}$ , pour les cavités de diamètre de 200  $\mu\text{m}$ .

La résine est enlevée dans un bain d'acétone. Le parylène ne réagit pas avec ce solvant et l'échantillon n'est pas laissé assez longtemps pour altérer le film de F8BT.

Finalement, on obtient des cavités circulaires suspendues sur un pied en silicium et comprenant trois épaisseurs, dont la principale est celle du F8BT. La Figure 3.15 résume les différentes étapes de fabrication tandis que la Figure 3.16 montre le résultat final pour des cavités en F8BT de 200  $\mu\text{m}$  (a), 50  $\mu\text{m}$  (b), ainsi que pour des cavités en C8S3 (c).

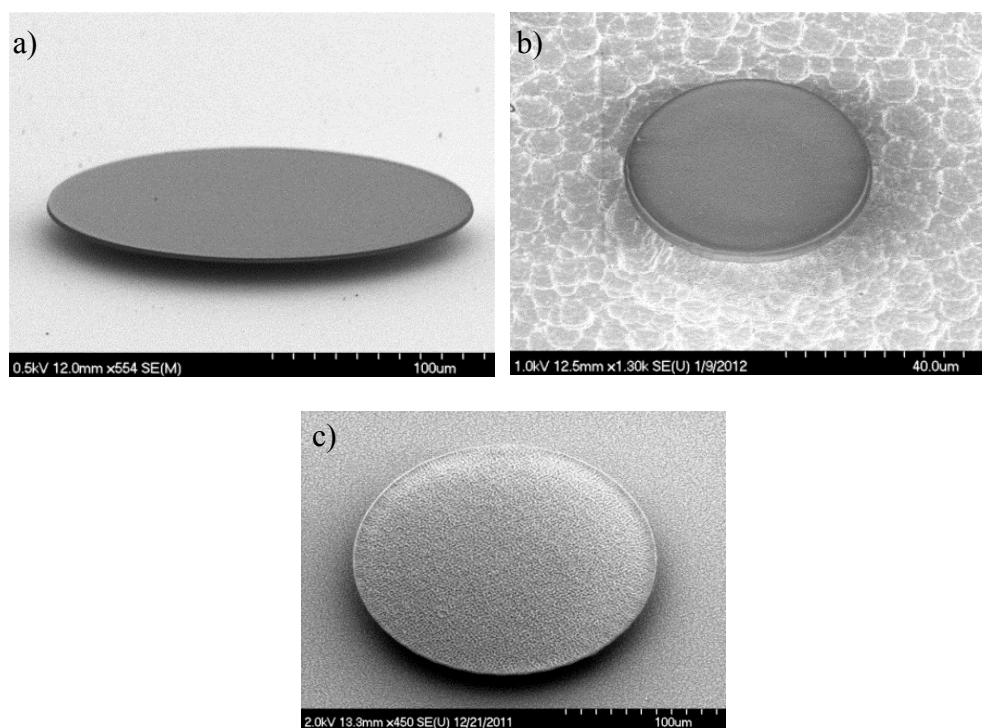


Figure 3.16 : Images MEB des cavités finales, les cavités sur la ligne du haut sont celle fabriquées avec du F8BT, avec des diamètres de a) 200  $\mu\text{m}$  et b) 50  $\mu\text{m}$ . La cavité du bas est en C8S3. Les différents voltages utilisés sont mentionnés sur le coin en bas à gauche de chaque image.

### 3.5 Conclusion

Le thème de ce chapitre a été de présenter toutes les parties conceptions réalisées au cours de ce travail de maîtrise. Le but du projet étant de développer, dans un premier temps, un procédé de dépôt du polymère sur des cavités en silice préfabriquées et dans un deuxième temps, la fabrication de ces mêmes cavités en matériau organique. Pour ce faire, plusieurs techniques de dépôt ont été présentées, en différenciant entre les avantages et inconvénients de chacune.

Les conditions optimales de dépôt du F8BT ont été établies quant à la technique, la température et le solvant à utiliser. Les résultats montrent une efficacité plus importante pour un film fabriqué à partir de F8BT dissout dans du chloroforme, la méthode la plus efficace est le *dip-coating* à température ambiante et à vitesse minimale.

Les grandes lignes de la conception des cavités en silice ont aussi été rappelées en début de chapitre, avec toutes les étapes de la photolithographie à la gravure du pied en silicium. Suite à quoi, le développement d'un procédé pour la fabrication de cavités organiques a été présenté, avec comme étape importante, le maintien d'un plateau de 250nm en oxyde de silicium pour supporter le polymère, et l'utilisation de parylène-C pour la protection du fluorène lors de la photolithographie et des gravures sèches en RIE. Ce procédé a mené à la fabrication de cavités à modes de galerie ou le confinement est principalement situé dans le film en matériau organique semi-conducteur. Les résultats expérimentaux obtenus faisant état du facteur de qualité et du fonctionnement réel de ces cavités sont présentés dans le chapitre suivant.



## CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES MICROCAVITÉS

### 4.1 Introduction

Ce chapitre contient les résultats de caractérisation obtenus pour les résonateurs à modes de galerie fabriqués en matériau diélectrique et recouverts de F8BT, ainsi que ceux pour les cavités réalisées directement en matériau organique semi-conducteur. Tel que mentionné précédemment, les cavités à modes de galerie ont un facteur de qualité élevé, elles sont faciles à fabriquer (§3.2) et peuvent prétendre à des applications variées (Little, Chu, Haus, Foresi, & Laine, 1997), (Armani, Kulkarni, Fraser, Flagan, & Vahala, 2007), (Sorrentino, Toland, & Search, 2012), (Benmessaoud, 2003). Cependant, le point critique de ce type de dispositif est la partie insertion et détection de la lumière. Il existe deux types de mécanisme pouvant être exploités pour la détection. Le premier est d'utiliser le champ évanescent émanant d'un dispositif optique tel qu'un prisme (Schiller & Byer, 1991), (Gorodetsky & Ilchenko, 1994), une fibre effilée (Knight, et al., 1995), (Kippenberg, Spillane, Armani, & Vahala, 2003) ou un guide d'onde. Ces dispositifs sont placés sur le bord ou sur le dessus de la cavité. Ceci permet un couplage entre l'onde évanescente et les modes de la cavité, ainsi que la détection en un point des interférences destructives entre le signal transmis par la cavité et celui incident arrivant du guide. La deuxième technique est de détecter les pertes par radiation, ici le mode de détection est en champ lointain, le signal récupéré provient d'une portion du disque et pas seulement d'un point précis comme le mode de détection champ proche (Chen, Bo Ling, Xiao Wei Sun, & Han Dong Sun, 2011). La lumière est ensuite focalisée vers un analyseur de spectres afin de détecter les pics de résonance de la cavité. Chacune de ces deux techniques a ses contraintes propres. Tout d'abord, avec la détection en champ proche on est confronté aux pertes par couplage, le facteur de qualité mesuré est le facteur total et non intrinsèque, sa variabilité implique une limitation quant à la répétabilité de la mesure. De plus, l'utilisation d'une fibre effilée induit une fragilité du procédé qui est encore difficilement exploitable au niveau applicatif.

D'un autre côté, la détection en champ lointain permet d'obtenir directement le facteur de qualité intrinsèque (Redding, Marchena, Creazzo, Shi, & Prather, 2010) mais a comme limitation le diamètre des cavités. En effet, puisque les pertes par radiations sont dues à la courbure du disque, un rayon plus petit est requis ( $< 20 \mu\text{m}$ ) afin de pouvoir détecter les résonances de la cavité.

Les deux types de montage sont présentés dans ce chapitre avec les différents résultats obtenus pour l'une et l'autre des configurations. Les échantillons testés sont ceux présentés dans le chapitre fabrication, à savoir, les microcavités en silice avec et sans polymère sur le dessus, les cavités organiques et les microsphères entourées de polymère.

## 4.2 Caractérisation en champ proche (IR)

La caractérisation en champ proche avec une fibre effilée est la méthode de caractérisation la plus couramment utilisée pour les cavités à modes de galerie (Kippenberg T. J., 2004), (Vahala, 2004). Dans notre cas, elle a l'avantage de pouvoir être réalisée en temps réel grâce à une excitation avec un laser accordable et un signal électrique via un photodétecteur placé avant un oscilloscope.

### 4.2.1 Détail du montage et appareils utilisés

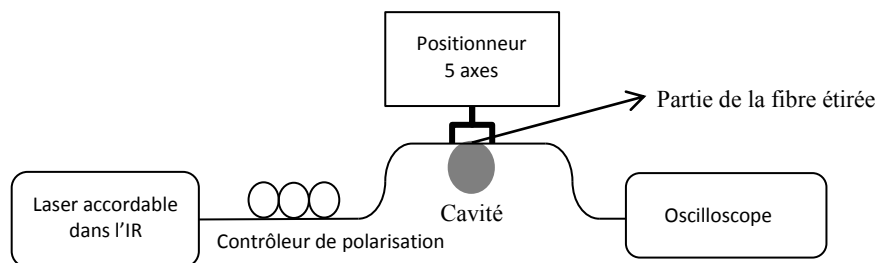


Figure 4.1 : Représentation schématique du montage en champ proche.

Le montage pour la caractérisation des cavités en champ proche comprend :

- Un laser accordable (Agilent 8164B) : le laser utilisé est fibré, la plage de longueur d'onde disponible est celle des télécommunications, entre 1500nm et 1600nm. La gamme de longueurs d'onde choisie est balayée continuellement à une puissance de 1mW.
- Un contrôleur de polarisation : le polariseur est un dispositif où la fibre est enroulée sur trois panneaux, lorsqu'on change leur orientation, la polarisation de l'onde dans la fibre optique tourne et des modes différents sont couplés à l'intérieur de la cavité Figure 4.2. Il n'est pas possible de contrôler précisément la polarisation avec ce dispositif mais seulement de la faire

varier jusqu'à obtenir le couplage jugé optimal.

- Une fibre SMF28 étirée (*tapered fiber*) : la fibre est d'abord dénudée en son centre sur une longueur de 22 mm puis nettoyée à l'isopropanol et à l'acétone. Elle est ensuite placée sur deux porte-fibres motorisés au contact d'une flamme, la longueur et la vitesse d'étirage sont calculées pour que la pente soit très faible, dans ces conditions le guide est dit adiabatique, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas de couplage entre le mode fondamental et les autres modes de la fibre (Lacroix, Bourbonnais, Gonthier, & Bures, 1986), (Bures, 2009). À la fin des opérations, la partie la plus mince de la fibre atteint un diamètre de 1.2  $\mu\text{m}$ . La fibre est ensuite collée, de chaque côté de la partie effilée, sur un porte fibre amovible qui va la maintenir fixe lors du transport et des mesures.
- Un positionneur 5 axes : le porte-fibre est vissé sur un positionneur piézoélectrique placé sous un microscope de magnitude x240. La position de la fibre effilée, sur le bord de la cavité, pourra ainsi être contrôlée avec une précision de 50 nm permise par le piézoélectrique.
- Un détecteur optique fibré : le détecteur optique recueille le signal dans l'infrarouge. Il transforme le signal lumineux en signal électrique, ce qui permet d'utiliser un oscilloscope pour visualiser la transmission du signal dans la cavité en temps réel.
- Un oscilloscope : il est synchronisé avec le laser accordable de façon à ce que le balayage et la détection débutent au même instant. La vitesse de balayage et l'unité de temps de l'oscilloscope sont choisies de façon à ce que le balayage se fasse en une seconde.

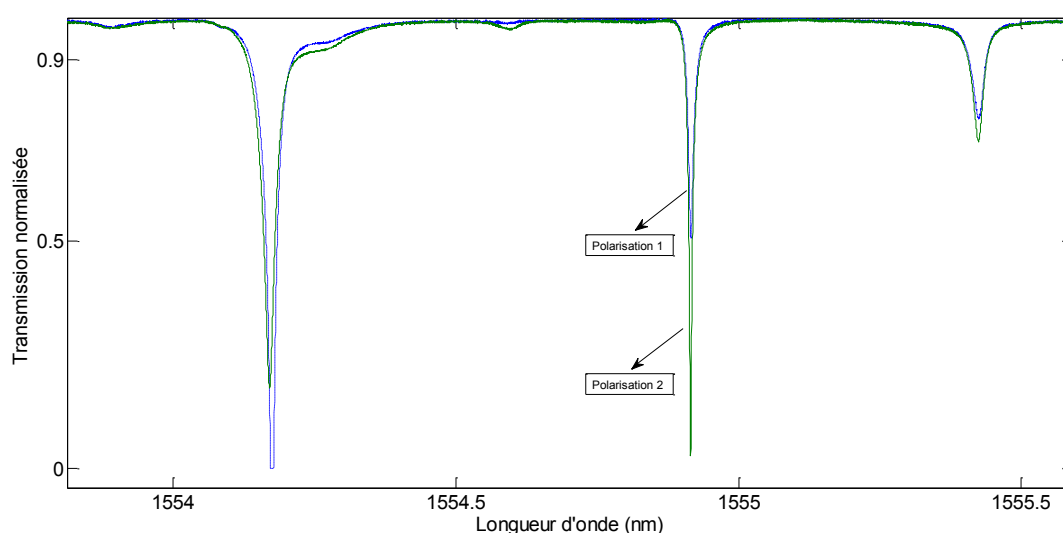


Figure 4.2 : Différence de couplage selon la polarisation de l'onde EM, la ligne verte continue est pour la polarisation 1 et la ligne bleue discontinue pour la polarisation 2.

Les étapes de caractérisation se déroulent comme suit : l'échantillon est placé au foyer du microscope sur un support de hauteur inférieure de quelques millimètres à celle du taper. La fibre est rapprochée d'abord grossièrement à l'aide de vis micrométriques jusqu'à être à la même hauteur que le disque. Elle est ensuite déplacée horizontalement jusqu'à être en contact avec le bord de la cavité. Suite à quoi la fibre est retirée horizontalement de quelques micromètres jusqu'à perdre le couplage pour être rapprochée une seconde fois plus lentement avec le positionneur piézoélectrique. La distance de couplage optimale est investiguée dans la référence (Kippenberg T. J., 2004), la valeur obtenue se situe entre  $0.5\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m}$  pour des fibres étirées de différents diamètres ( $1.2\ \mu\text{m}$ ,  $1.3\ \mu\text{m}$  et  $1.65\ \mu\text{m}$ ).

#### 4.2.2 Résultats pour les cavités en silice avant et après le dépôt de F8BT

Les mesures de caractérisation pour des cavités en silice, avec et sans F8BT sur le dessus, ont été réalisées afin de vérifier que le film organique ne venait pas altérer l'efficacité des cavités. En effet, l'inhomogénéité et l'indice de réfraction plus élevé du film veut limiter le confinement de l'onde électromagnétique et diminuer drastiquement le facteur de qualité, ce qui aurait annulé l'avantage principal de ce type de résonateur.

La Figure 4.3 présente un spectre de résonance pris pour une cavité en silice de 200  $\mu\text{m}$  et la Figure 4.4 présente un spectre de résonance pour la même cavité mais après avoir déposé un film de F8BT de 200 nm d'épaisseur sur le dessus.

La différence de spectre obtenue entre les cavités avec et sans polymère se situe principalement dans le nombre de modes couplés. Pour les cavités en silice, ce nombre varie entre 3 et 10 modes distincts, alors que pour celles recouvertes de F8BT, on en dénombre plus d'une quinzaine par intervalle spectral libre. Cette disparité réside dans le fait que le film de F8BT change les dimensions du disque, au lieu d'avoir un seul mode en  $z$ , tel que calculé pour une cavité en silice de 800 nm, d'autres modes vont être couplés. De plus, le contact systématique entre la fibre effilée et le disque fait que l'on est en couplage fort, ce couplage se traduit par l'excitation des modes plus en profondeur. Au lieu de venir chercher seulement les modes en périphéries, certains des modes plus à l'intérieur du disque seront aussi couplés. De plus, un couplage fort implique une diminution du facteur de qualité due aux pertes par contact entre la fibre et le disque.

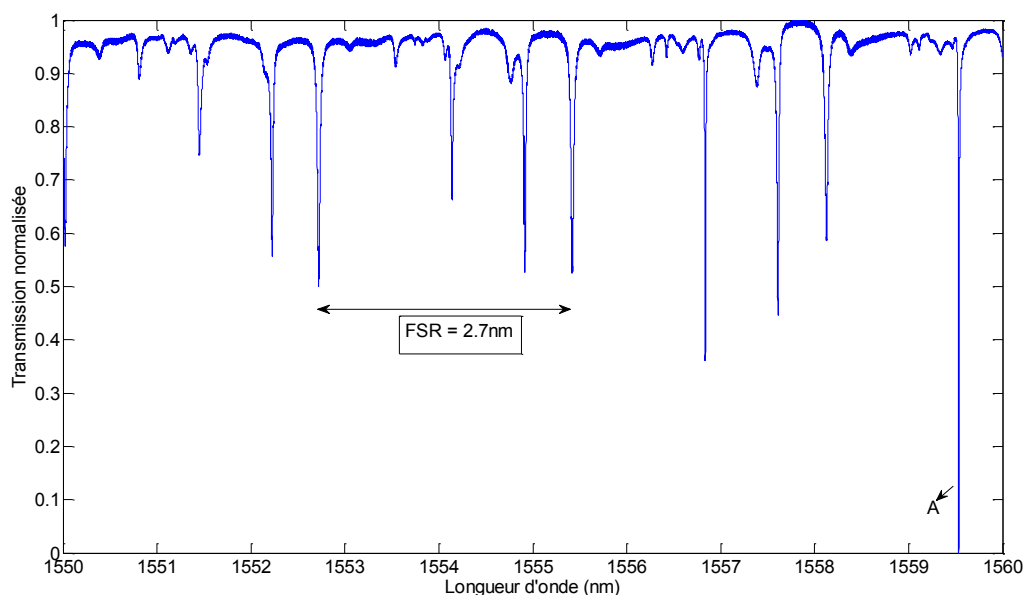


Figure 4.3 : Spectre de résonance d'une cavité de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, caractérisé dans l'infrarouge via le montage en champ proche.

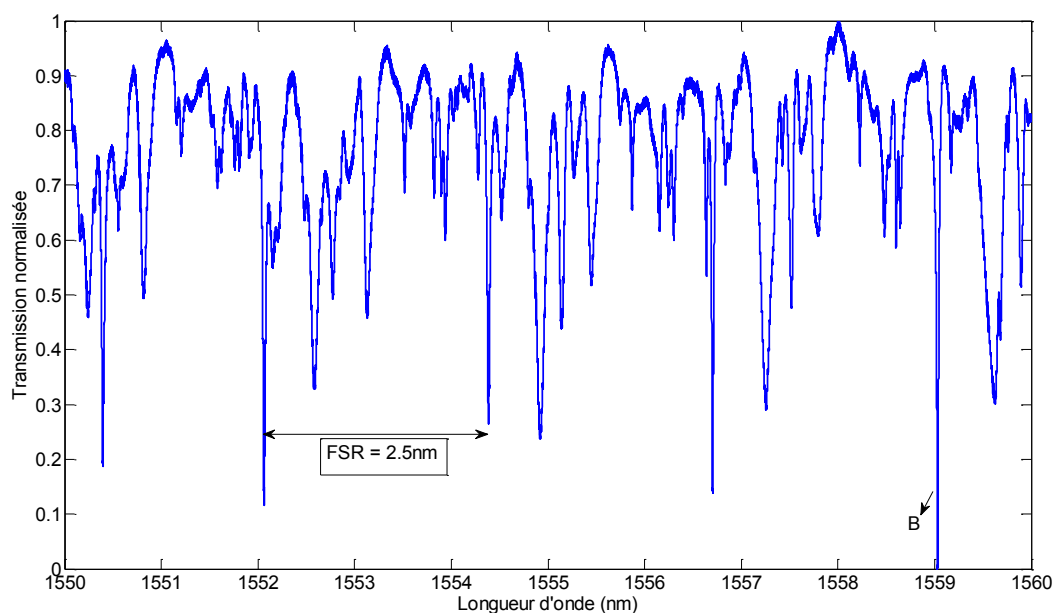


Figure 4.4 : Spectre de résonance d'une cavité en silice de 200 $\mu$ m de diamètre avec un film de F8BT de 200 nm d'épaisseur sur le dessus.

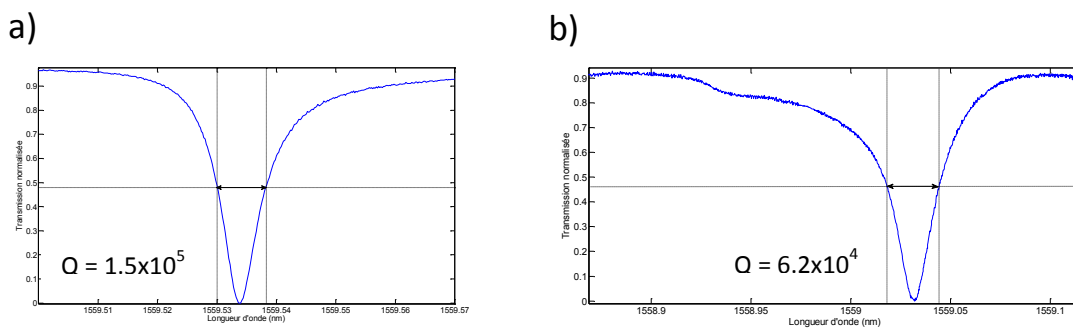


Figure 4.5 : grossissement des pics pris pour la mesure du facteur de qualité, a) pic A de la figure 4.3 (sans F8BT) et b) pic B de la figure 4.4 (avec F8BT).

La superposition des deux graphiques montre que les pertes sont plus importantes pour les cavités recouvertes de F8BT, le niveau du signal diminue systématiquement lorsque le couplage se fait et que les pics de résonance apparaissent. La présence du matériau organique, en plus

d'induire des pertes de diffusion dans la cavité, laisse des résidus sur la fibre qui induisent des pertes supplémentaires lors du couplage.

Le facteur de qualité et l'intervalle spectral libre vont également varier mais pas de manière significative comparativement aux variations entre deux cavités en silice identiques. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs cavités à des positions et à des polarisations de couplage différentes. Le Tableau 4-1 donne l'intervalle où se situent les facteurs de qualité et l'ISL avec la valeur moyenne obtenue sur toutes ces mesures.

La variation moyenne de l'ISL entre les deux cavités avec et sans F8BT est de 0.2 nm et le facteur de qualité est réduit en moyenne d'un facteur 2, la Figure 4.5 (a) illustre cette différence. Le facteur de qualité pour la cavité en silice est de  $1.6 \times 10^5$ , et pour celle recouverte de F8BT le facteur est de  $6.2 \times 10^4$ , Figure 4.5 (b). Ces valeurs varient dépendamment de l'échantillon et de la cavité choisie malgré les conditions à priori identiques de fabrication et de caractérisation.

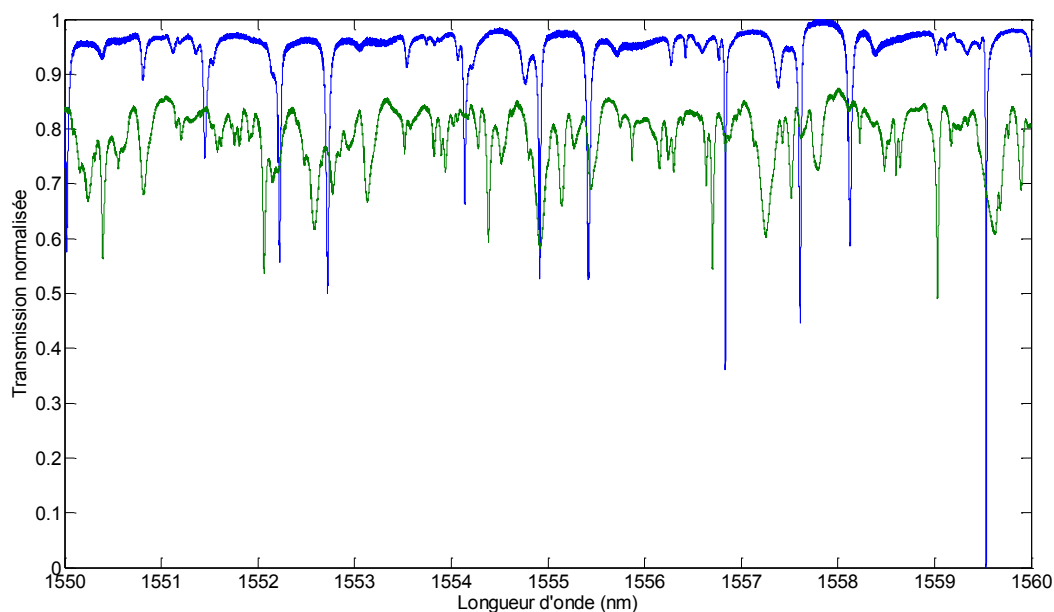


Figure 4.6 : Superposition des deux spectres de résonance pour une cavité avec (ligne verte) et sans (ligne bleue) F8BT.

Le deuxième type de cavités caractérisées est celui en forme de tore. Les tores sont refondus à partir de cavités en silice de 50  $\mu\text{m}$ , les paramètres utilisés pour la refonte produisent des tores avec une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$  et un diamètre entre 21  $\mu\text{m}$  et 32  $\mu\text{m}$ . Les résonateurs caractérisés sont présentés sur la Figure 4.7.

La Figure 4.7 (a) met en évidence la présence de plusieurs modes difficilement discernables pour ces tores après le dépôt du polymère. La multitude de modes présents entraîne un rapprochement entre les différents pics de résonance. Néanmoins, le pic « C » de la Figure 4.7 (a) permet d'évaluer le FSR à 14 nm et le facteur de qualité à  $Q = 1.55 \times 10^4$ . Les dimensions du tore laissent prévoir un FSR beaucoup plus important que pour les disques de 200  $\mu\text{m}$ , c'est pour cette raison que la plage de balayage a été choisie plus large que les 10 nm utilisés précédemment.

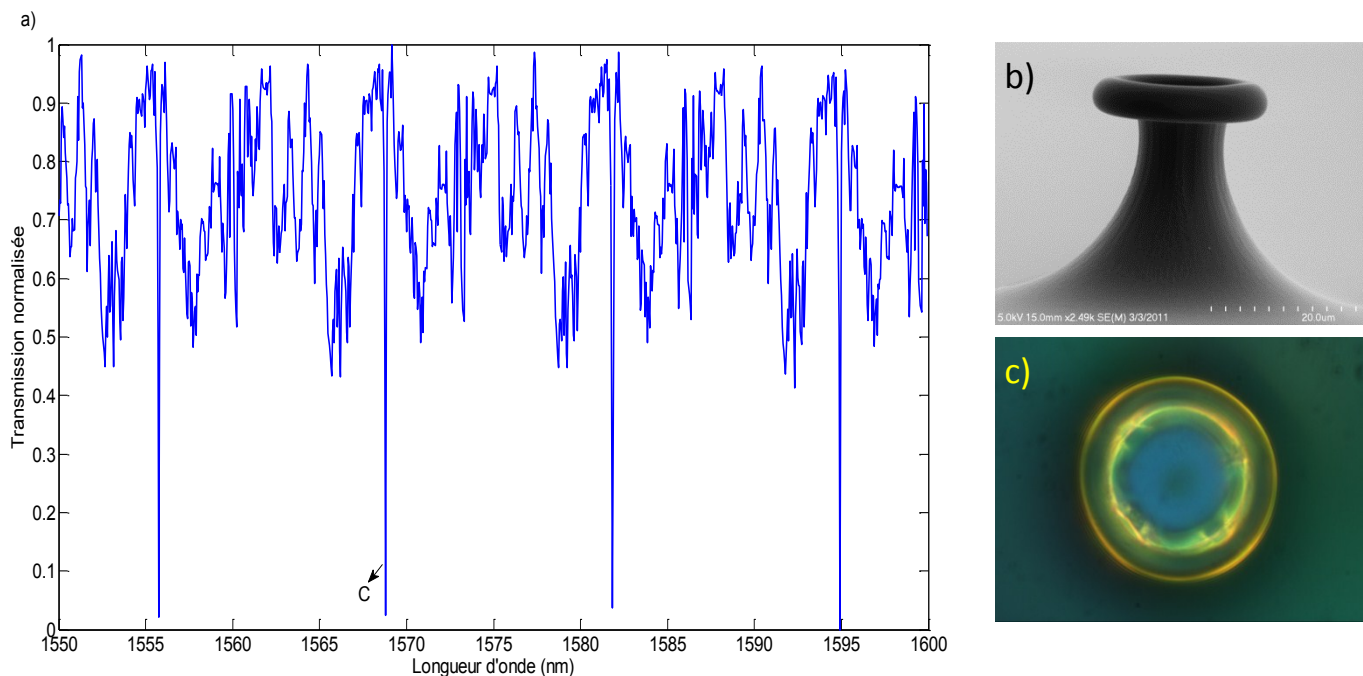


Figure 4.7 : a) spectre de résonance dans l'IR d'un tore recouvert de F8BT, b) vue latérale, du tore en silice utilisé, prise par MEB, c) image au microscope optique du tore après le dépôt de F8BT.



Tableau 4-1 : Récapitulatif des caractéristiques, intervalle spectral libre et facteur de qualité, selon le type et les dimensions des cavités.

	Diamètre	ISL	Q (min-max)
<b>Cavité en silice</b>	200 $\mu$ m	2.5 nm	1.2x10 <sup>5</sup> (4.5x10 <sup>4</sup> – 3.1x10 <sup>5</sup> )
	50 $\mu$ m	11nm	10 <sup>5</sup>
<b>Cavité en silice + F8BT</b>	200 $\mu$ m	2.7 nm	6.4x10 <sup>4</sup> (4.3x10 <sup>4</sup> - 1.2x10 <sup>5</sup> )
<b>Tore avec F8BT</b>	24 $\mu$ m	14 nm	1.55x10 <sup>4</sup>

### 4.2.3 Résultats pour les cavités organiques

Les cavités organiques caractérisées sont présentées sur la Figure 4.8, elles ne présentent à priori aucune ondulation ou déformation. Ces cavités se composent de trois couches, une première de SiO<sub>2</sub> de 250 nm, épaisseur qui soutient le film de F8BT de 350 nm déposé sur le dessus, et enfin la troisième couche, 250 nm de parylène, permet de protéger l'OSC lors des étapes de fabrication. La distribution des indices de réfraction, tel que présenté en annexe permet un confinement de l'onde électromagnétique dans la couche centrale de F8BT. Les mesures IR présentées dans cette section permettent de vérifier le rôle de résonateur passif de ces cavités. La deuxième partie du travail, qui n'a pu être réalisé lors de ce projet de maîtrise, est l'obtention des résonances de la photoluminescence du F8BT, c'est-à-dire exploiter la cavité comme un résonateur actif. Ces mesures, réalisées en champ lointain, nécessitent un montage muni d'un microscope avec lequel il serait possible de visualiser les bords de la cavité et un positionneur en angle piézoélectrique qui permettrait de placer la cavité au point focal de l'objectif de récolte. Ce

montage est en développement au laboratoire sur l'étude des matériaux de pointe par spectroscopie ultrarapide (LÉMPUS) de l'Université de Montréal.

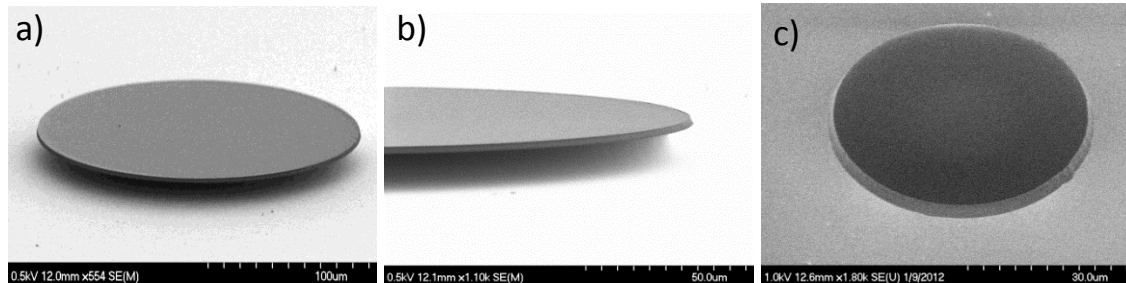


Figure 4.8 : Cavités avec un matériau organique semi-conducteur placé entre une couche d'oxyde de silicium et un film de parylène. a,b) cavités de 200 µm de diamètre et c) 50 µm de diamètre. Le voltage utilisé est mentionné sur le coin gauche au bas de chaque image.

Le spectre de résonance obtenu pour une cavité de 200 µm est présenté sur la Figure 4.9. Le facteur de qualité obtenu pour les cavités de 200 µm est de  $Q = 5.1 \times 10^3$ , ce facteur n'est pas comparable à celui pouvant être atteint avec des matériaux diélectriques mais reste compétitif comparativement aux autres résonateurs fabriqués avec des matériaux organiques tel que les cavités Fabry-Pérot simples ou munies de réflecteurs de Bragg qui sont dans le même ordre de grandeur. De plus, ces résultats ont été obtenus pour les premiers résonateurs fonctionnels, des améliorations telles que discutées dans le chapitre fabrication peuvent être apportées afin d'augmenter l'efficacité de confinement.

La deuxième série de cavités fabriquées et testées est celle avec un diamètre de 50µm, toujours avec le souci de fabriquer des cavités de dimension de plus en plus petites afin que la détection des modes de radiations soit possible, ces cavités ont montré des résonances plus étroites à la caractérisation, Figure 4.10. Leur facteur de qualité atteint facilement les  $5.1 \times 10^4$ , Figure 4.11.

Les mesures sont donc réalisées sur le même montage et de la même façon que décrit dans la section 4.2.1. Les spectres de résonance obtenus sont présentés à la page suivante :

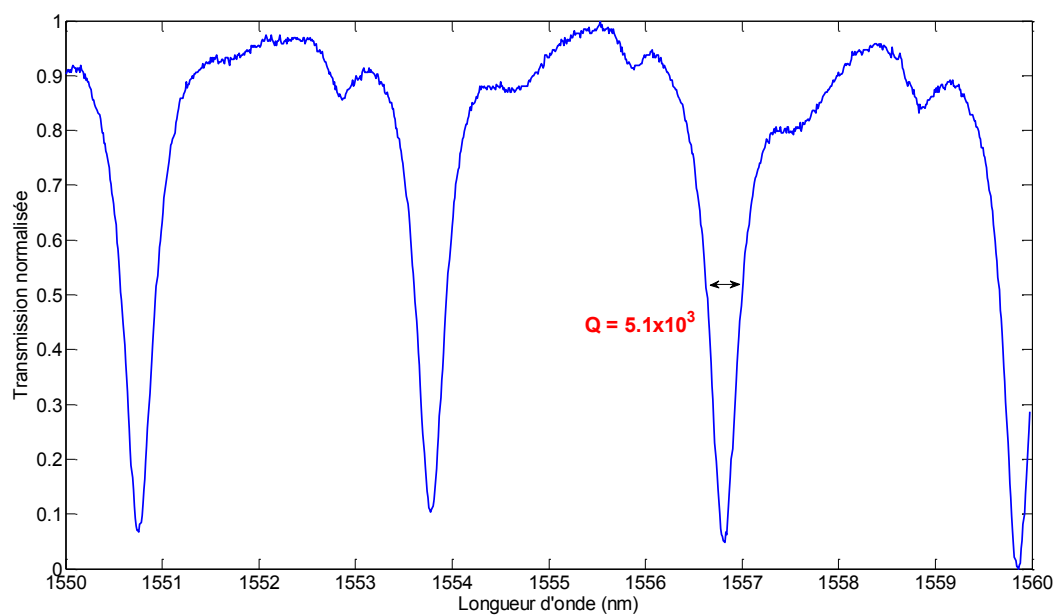


Figure 4.9 : Pics de résonance dans l'IR pour une cavité en polymère de 200μm de diamètre.

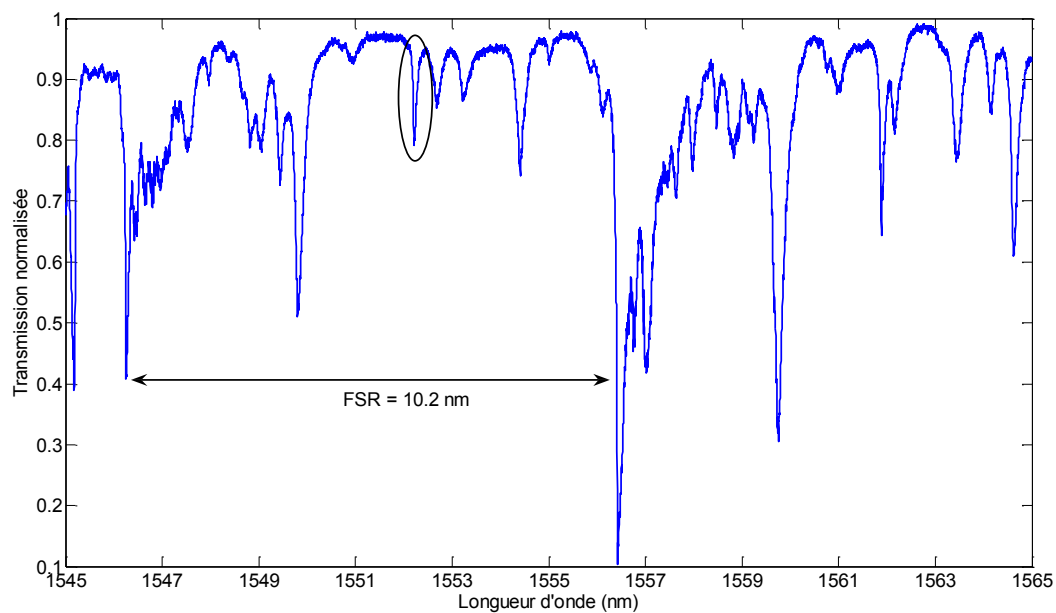


Figure 4.10 : Pics de résonances dans l'IR pour une cavité en OSC de 50μm de diamètre.

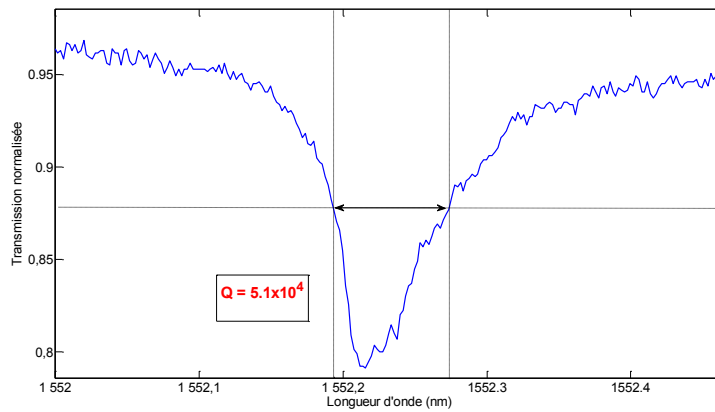


Figure 4.11 : Pic de résonance pour une cavité en F8BT.

Le facteur de qualités le plus élevé atteint jusqu'à aujourd'hui pour des cavités de type WGC en matériau organique est de  $2 \times 10^6$ , pour une cavité suspendue en PMMA, Figure 4.12 (a) (Grossman, et al., 2011). Cependant, comme nous l'avons mentionné au début de ce travail l'objectif est de développer une fabrication qui ne requière pas de polymère de structuration. La cavité doit être directement en matériau organique semi-conducteur, dans ces conditions, le facteur de qualité obtenu de  $5.1 \times 10^4$  reste le facteur le plus élevé atteint jusqu'à présent.

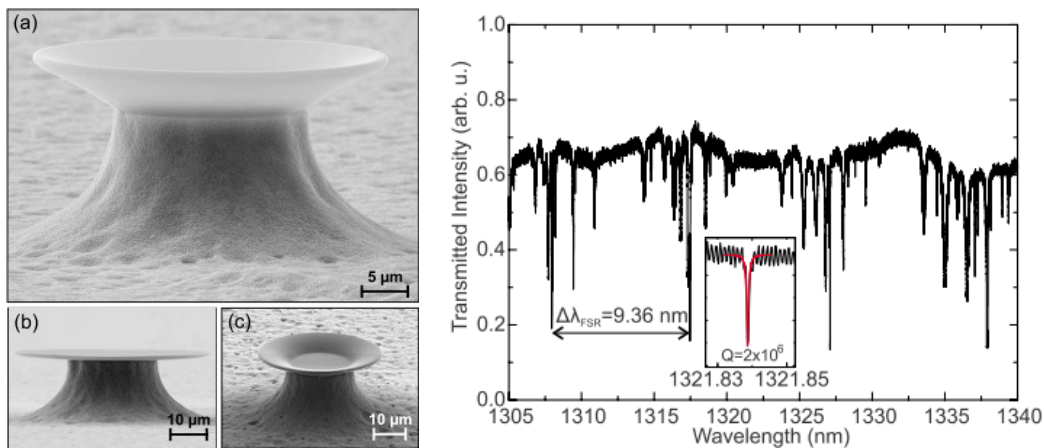


Figure 4.12 : Cavité fabriquée en PMMA dopé avec de la rhodamine, la caractérisation champ proche donne un facteur maximal de  $2 \times 10^6$ , figure reproduite avec permission (Grossman, et al., 2011).

### 4.3 Caractérisation en champ lointain (visible)

Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre, à savoir, le maintien du rôle de résonateur des cavités en silice malgré la présence du polymère, permet d'envisager une autre série de mesures pour détecter le couplage de la photoluminescence du F8BT à l'intérieur des modes de cavité, mesures qui permettraient de confirmer le double rôle possible des microcavités : résonateur et milieu de gain. Pour ces mesures réalisées en champ lointain ce sont les microsphères en silice entourées de copolymère qui sont utilisées. Le diamètre de ces dernières favorise les pertes par radiation et facilite ainsi la détection en champ lointain.

#### 4.3.1 Détail du montage en champ lointain

Les mesures en champ lointain pour la détection des pertes radiatives ont été réalisées grâce au montage présenté sur la Figure 4.13.

Ce montage comprend :

- Une source supercontinuum fibrée de marque Leukos (model SM-OEM), elle émet sur un large spectre de 400 nm à 2400 nm à une puissance moyenne sur tout le spectre de 98 mW, ce qui nous donne à la longueur d'onde de 430 nm, maximum d'absorption du F8BT, une intensité de 100  $\mu$ W. En considérant aussi le taux de répétition de 20 kHz, on obtient en sortie des impulsions d'énergie maximale de 5 nJ.

Pour les mesures présentées sur la Figure 4.15 le laser utilisé est un laser continu à 405 nm, pouvant aller jusqu'à 20 mW de puissance. Il a été utilisé au début des mesures avant la source supercontinuum.

- Un filtre accordable à la sortie de la source à supercontinuum permet de sélectionner la longueur d'onde souhaitée pour l'excitation du F8BT. Ce filtre est muni d'un réseau de Bragg volumique rotatif qui permet une sélection de la longueur d'onde sur un spectre entre 400 nm et 1000 nm. Cet appareil est fourni par la compagnie Photon etc. Il a une entrée fibrée permettant de le relier directement au laser supercontinuum. La sortie du filtre est également utilisée fibrée et reliée à un coupleur permettant de collimater le faisceau et de travailler en espace libre.

- Deux objectifs identiques, avec une longueur focale de 2 cm, une magnitude de X20 et une ouverture numérique de 0.6 sont utilisés. Leur avantage principal est leur grande ouverture numérique permettant de focaliser le faisceau laser sur un spot de  $7.1 \times 10^{(-4)}$  cm<sup>2</sup> et de récolter la

photoluminescence du F8BT sur un angle total de  $73.8^\circ$ .

- Un spectromètre, équipé d'une caméra CCD, permettant une détection sur une plage de 80 nm avec une résolution de 0.083 nm.
- Un système pour imager l'échantillon : un cube séparateur est placé à la sortie de l'objectif de récolte et une partie du faisceau est envoyée vers une caméra. Cela permet de positionner la sphère au centre du faisceau laser. Aucun éclairage additionnel n'est requis pour imager l'échantillon, le laser d'excitation est suffisant pour avoir une image nette de la sphère.

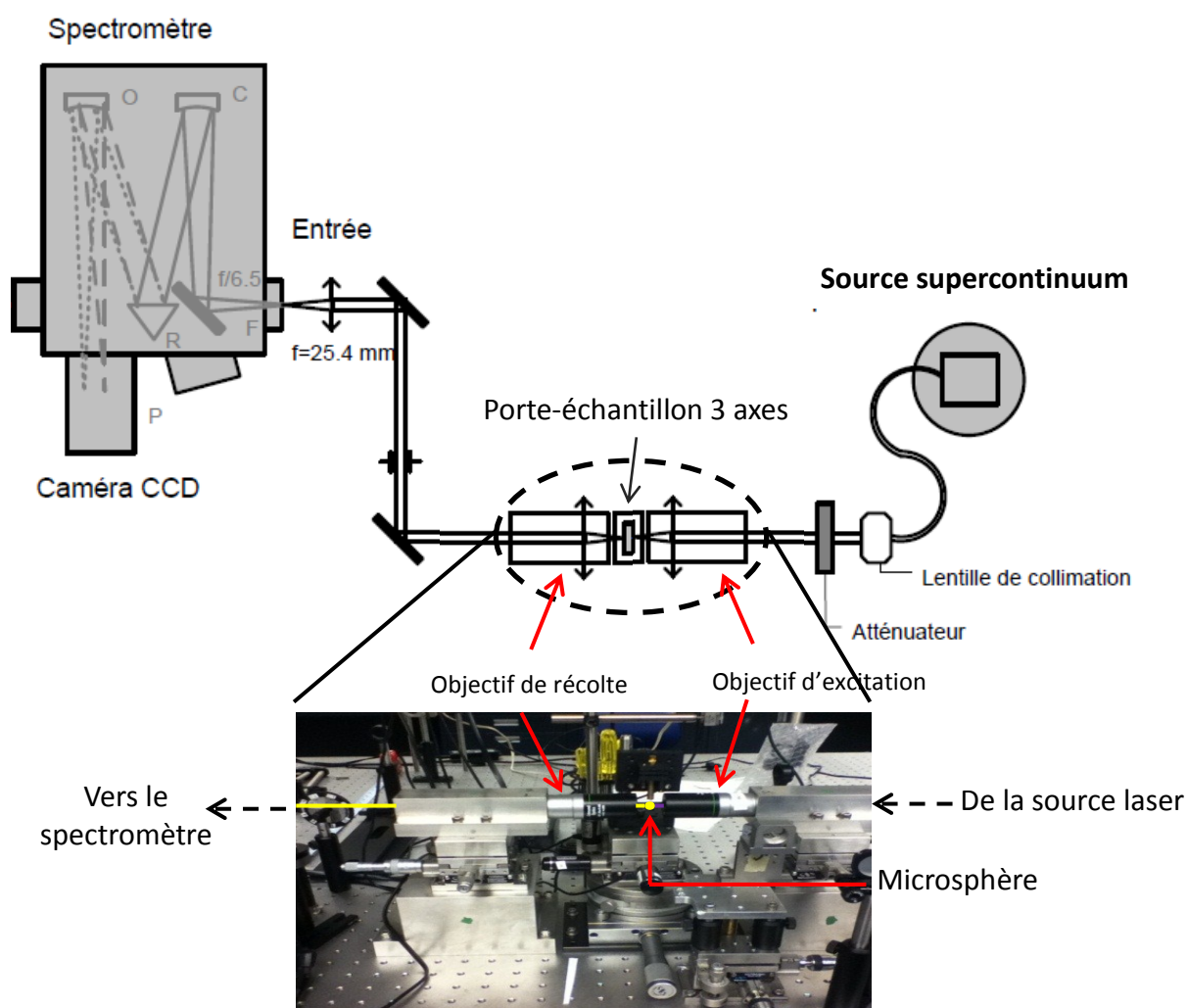


Figure 4.13 : Montage expérimental.

### 4.3.2 Résultats du couplage de la PL du F8BT dans la cavité

Les résultats détaillés dans cette dernière partie concernent les microsphères entourées de F8BT. Les cavités en forme de disques entourées de polymères et les cavités organiques ont bien sûr été testées mais la détection des résonances n'a pu être obtenue. Seule la PL du polymère est détectée (Figure 4.14). Le positionnement du bord de la cavité à la focale de l'objectif de récolte n'a pu être réalisé efficacement, malgré plusieurs tentatives, les résonances sont restées absentes.

Les échantillons avec les cavités organiques ont l'avantage d'émettre de la PL seulement quand le faisceau laser est sur la cavité puisqu'il n'y pas de polymère sur le substrat contrairement aux cavités en silice où le F8BT est déposé sur toute la surface de l'échantillon. Cependant, affiner l'excitation ne facilite pas la récolte de la lumière, la détection des modes de radiation s'échappant des bords de la cavité de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur n'a pu être réalisée avec le montage détaillé ci-dessus. Un autre montage en cours de développement pourra être utilisé pour les cavités organiques, celui-ci fait intervenir un microscope confocal et un système d'excitation et de détection complètement intégré et préaligné. Les résultats préliminaires obtenus avec les microsphères restent un bon indice quant à l'interaction entre les cavités à modes de galerie et la photoluminescence d'un matériau organique semi-conducteur, cette interaction a déjà été testée mais jamais avec cette combinaison résonateur-F8BT.

Le facteur de qualité mesuré en champ proche pour des sphères en silice de 18  $\mu\text{m}$  de diamètre est entre  $10^6$  et  $5.10^7$ . Les mesures en champ lointain ont été réalisées à différentes intensités afin de voir si une amplification laser est possible.

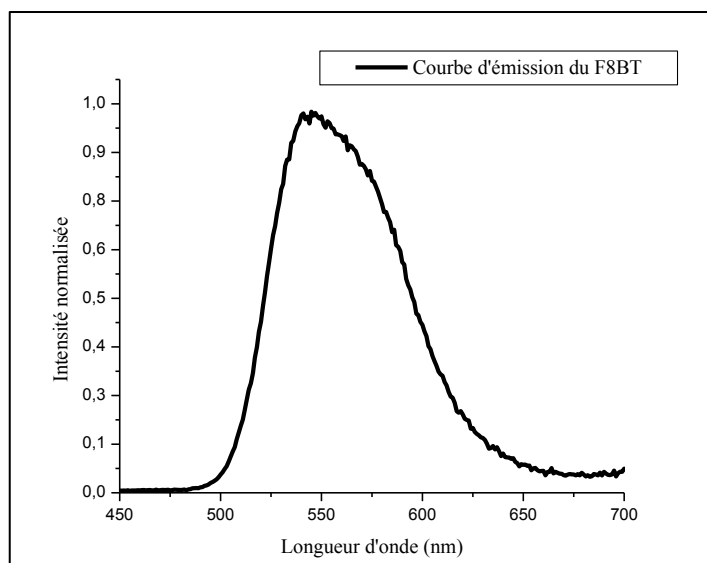


Figure 4.14 : Photoluminescence du F8BT.

Les premiers résultats obtenus ont été réalisés avec le laser d'excitation à 405 nm avec une puissance de 20 mW. Le couplage de la photoluminescence à l'intérieur des modes de résonance des microsphères a donné des pics d'intensité séparés d'un FSR de 2.2 nm avec un FWHM de 0.6 nm, pour des longueurs d'onde d'émission entre 520 et 600 nm, ce qui nous donne un facteur de qualité  $\sim 10^3$ , Figure 4.15. La variation de l'intensité d'excitation au maximum des pics de résonance n'a pas montré d'augmentation drastique imputable à une possible amplification laser.

Toutefois, l'utilisation de la source supercontinuum a permis de distinguer un pic de résonance à 532 nm pour lequel l'intensité augmente plus rapidement que les autres pics Figure 4.17. Ce pic pourrait être la seconde harmonique du laser de pompe du laser supercontinuum, cependant, la présence d'un filtre placé après le laser, ne laissant passer que la longueur d'onde d'excitation à 430 nm, élimine cette possibilité. Un seuil pouvant justifier d'une réelle amplification laser n'est cependant pas visible pour l'instant Figure 4.18. Le graphique présenté à la Figure 4.16 montre le bruit mesuré en l'absence de photoluminescence. Ce fond d'intensité est toujours présent lors des mesures, il est dû en grande partie à la lumière des néons qui filtre à travers les interstices des portes et fenêtres.



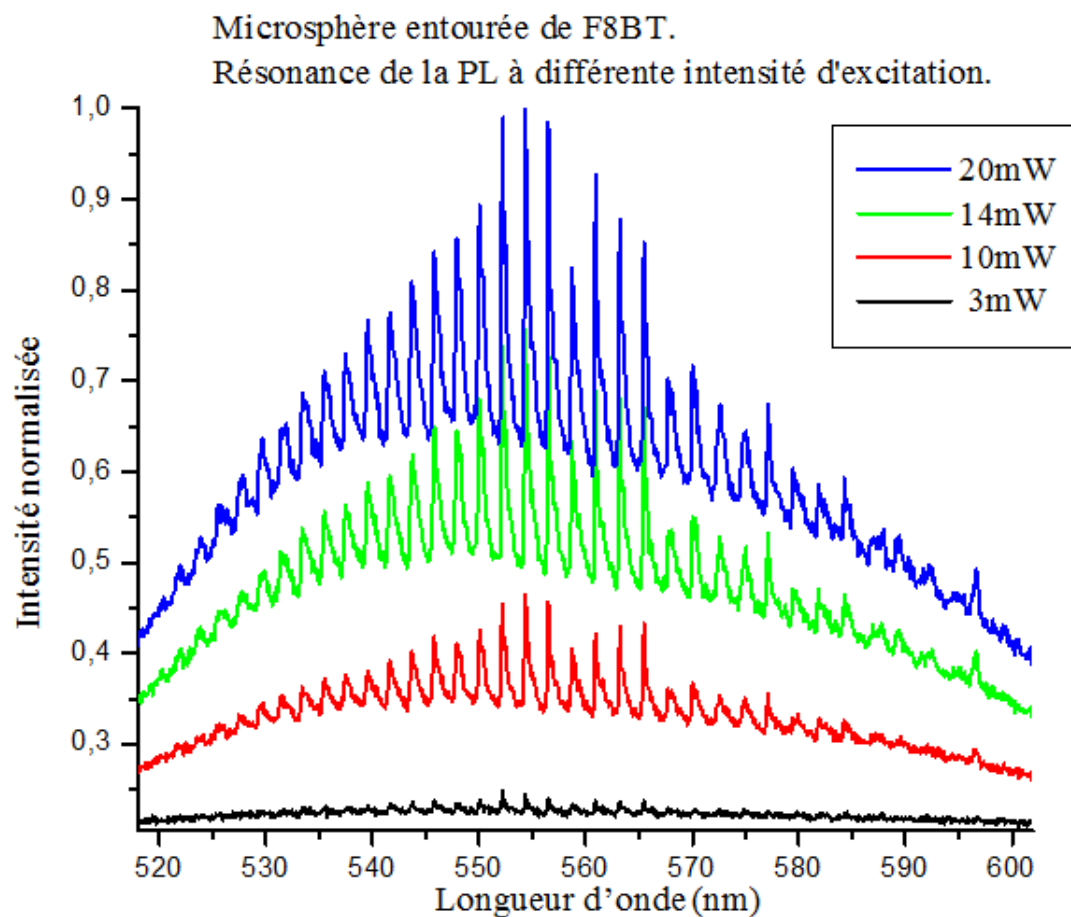


Figure 4.15 : Couplage de la photoluminescence d'un film de F8BT dans une microsphère. Excitation à 405 nm à différentes puissance de 3 mW (courbe noir) à 20 mW (courbe bleu).

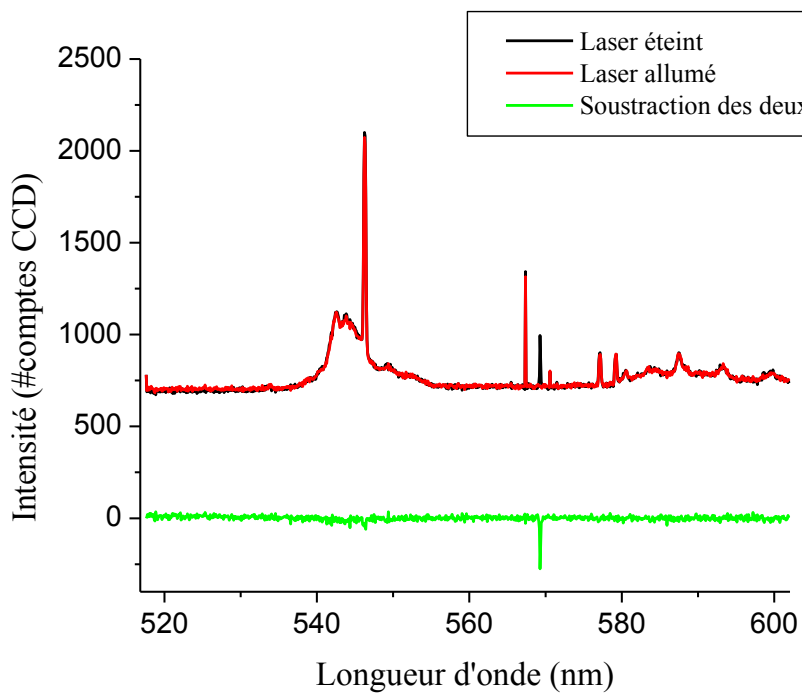


Figure 4.16 : Bruit de fond.

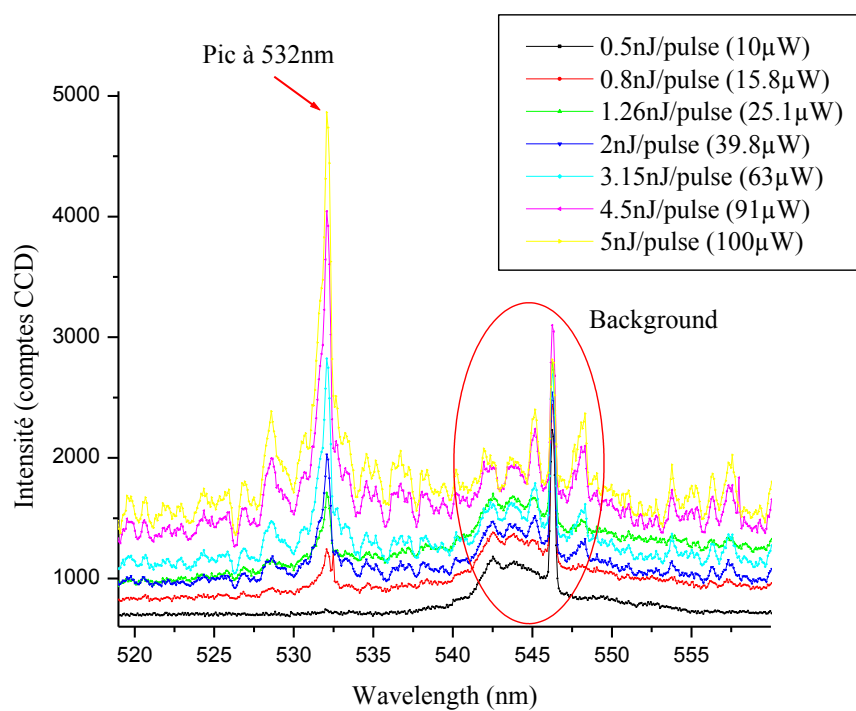


Figure 4.17 : Variation d'intensité du pic de résonance à 532 nm. Excitation avec la source supercontinuum filtrée à 430 nm.

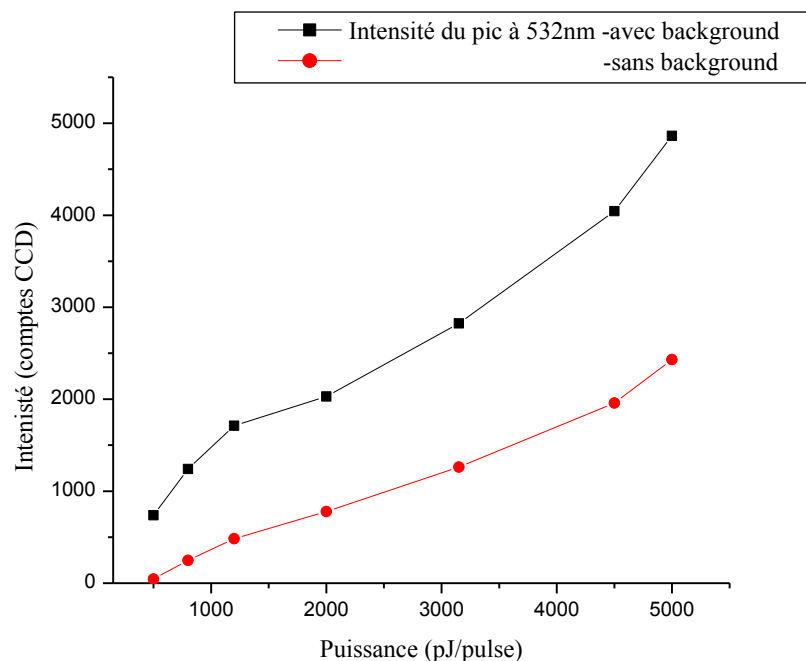


Figure 4.18 : Variation de l'intensité du pic à 532 nm en fonction de l'intensité d'excitation.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour la caractérisation des résonateurs à modes de galerie fabriqués lors de ce projet. Les spectres de résonance en champ proche les plus concluants ont été ceux des cavités organiques. L'obtention d'un facteur de qualité de  $5 \times 10^4$  pour des cavités de  $50 \mu\text{m}$  constituées de matériau organique semi-conducteur, pris en sandwich entre une couche de  $\text{SiO}_2$  et une couche de parylène, représente un premier pas important en vue de la génération de polaritons dans des matériaux organiques. La fabrication mise au point lors de ce travail pourra être réutilisée et améliorée afin d'obtenir des résonateurs encore plus efficaces. Les mesures en champ lointain n'ont pu être réalisées pour ce type de cavités. Cependant, le couplage de la photoluminescence du F8BT dans les modes de résonance de la microsphère en silice, laisse présager une future utilisation de ces résonateurs comme cavités actives.

## CHAPITRE 5 CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce projet de maîtrise est de réaliser un résonateur optique à modes de galerie comprenant un matériau organique semi-conducteur. L'intérêt d'utiliser des cavités à modes de galerie est leur haut facteur de qualité, ce qui permet d'atteindre des temps de vie du photon à l'intérieur de l'ordre de la nanoseconde. Le matériau organique semi-conducteur sert quant à lui de milieu pour la création d'excitons de type Frenkel. Ce type d'excitons a une énergie de liaison électron-trou élevée ( $> 0.2$  eV), il permet grâce à un couplage fort avec le photon de cavité de générer des polaritons. La nature bosonique de ces polaritons ainsi que leur faible masse font qu'une grande proportion de ces particules peut se retrouver à l'état d'énergie fondamentale et ainsi obtenir un condensat de Bose-Einstein.

Ce travail représente la première étape vers la génération de polaritons dans une cavité à modes de galerie dont le milieu de propagation est un matériau organique semi-conducteur. Cette première étape s'articule autour de l'obtention d'un couplage entre la photoluminescence d'un matériau organique et les cavités à modes de galerie en silice. Ceci est réalisé en prenant différentes cavités (disques, tores et microsphères) sur lesquelles un film de copolymère est déposé. Afin d'optimiser l'uniformité et la photoluminescence du film organique, le copolymère utilisé a d'abord été caractérisé selon différents solvants, à savoir, le toluène, le xylène et le chloroforme, et différentes technique de dépôt. La dissolution du copolymère dans du chloroforme puis son dépôt par *dip-coating* sur le substrat à température ambiante s'est avérée être la méthode produisant les meilleurs résultats quant à l'uniformité du film (5nm), l'intensité de la photoluminescence (2.5x plus élevée que pour les solutions préparées à partir de toluène et de xylène) et la répétabilité du procédé.

Les premières mesures réalisées se font dans l'infrarouge via une détection en champ proche. Des spectres de résonance sont pris avant et après le dépôt de polymère sur des microdisques. Ces mesures permettent de vérifier le maintien du rôle de résonateur de la cavité en silice malgré la présence du copolymère à sa surface d'un indice de réfraction élevée ( $n_{F8BT} = 1.7$ ,  $n_{SiO_2} = 1.45$ ). Les spectres de résonances obtenus montrent une diminution du facteur de qualité d'un facteur 2 pour des cavités en forme de disque avant et après le dépôt de polymère. Les cavités recouvertes de F8BT sont ensuite testées sur un montage expérimental en champ lointain. Cette détection se fait dans le visible et vise à détecter le couplage de la photoluminescence du

polymère à l'intérieur des modes de la cavité. Cependant, il s'est avéré que le diamètre des disques et des tores était trop important pour que les modes de radiations soient détectés. La solution a été d'utiliser des microsphères fabriquées au bout d'une fibre SMF28 dont le diamètre ne dépasse pas la vingtaine de micromètres. Grâce à ces sphères entourées de copolymère, le couplage de la photoluminescence aux résonances de la cavité a pu être obtenu avec des pics d'une largeur à mi-hauteur de 0.6 nm et un intervalle spectral libre de 2.2 nm.

La deuxième étape a été de développer un procédé de fabrication où le matériau organique semi-conducteur est directement intégré dans les étapes de fabrication. De cette façon, le copolymère fait lui-même office de résonateur. Le procédé développé permet d'obtenir des cavités composées de trois couches de matériaux différents suspendues sur un pied en silicium. La première couche de 250 nm d'épaisseur est en oxyde de silicium, cette couche fait office de plateau pour le copolymère afin de pouvoir graver par la suite le pied en silicium. La seconde couche est le film en copolymère et la troisième une épaisseur de parylène-C de 250 nm déposée afin de protéger le copolymère lors des étapes de photolithographie et de gravure. On se retrouve donc avec une cavité où le matériau organique semi-conducteur est pris en sandwich entre de la silice et du parylène, tous deux d'indice inférieur au copolymère et transparents dans les longueurs d'onde d'absorption et d'émission du copolymère.

La caractérisation de ces cavités comme résonateur passif dans l'infrarouge grâce au montage utilisant une fibre effilée a révélé un facteur de qualité atteignant les  $5 \times 10^4$ . Ce qui représente, dans le contexte actuel pour les cavités à modes de galerie, un facteur inférieur à ceux répertoriés ( $2 \times 10^6$ ) pour une cavité en polyméthacrilate (PMMA). Cependant, la séparation entre l'OSC et le polymère de structuration (parylène) représente un avantage par rapport à celles en PMMA rapportée dans la littérature malgré l'écart entre les facteurs de qualité. Si l'application visée nécessite la présence de l'OSC seul, sans le mélanger avec un polymère de structuration, la fabrication développée lors de ce projet s'avère la plus appropriée.

Les développements qui doivent suivre sont ceux pour l'utilisation des cavités organiques comme résonateur actif. En effet, le couplage de la photoluminescence aux résonances de la cavité représente une étape importante pour la suite du projet.

La génération d'un condensat de polaritons dans des cavités organiques à modes de galerie n'en est encore qu'à ses débuts. Néanmoins, les facteurs de qualités obtenus pour cette première

génération de microcavités et le développement du montage expérimental adéquat posent des bases prometteuses pour l'utilisation de cavités à modes de galerie dans la mise en évidence de condensats de Bose-Einstein.

## RÉFÉRENCES

- Anderson, M. H., Ensher, J. R., Matthews, M. R., Wieman, C. E., & Cornell, E. A. (1995). Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. *Science*, 269.
- Armani, A. M., Kulkarni, R. P., Fraser, S. E., Flagan, R. C., & Vahala, K. J. (2007). Label-Free, single-Molecule Detection with Optical Microcavities. *Science*, 317(5839), 783-787.
- Benmessaoud, T. (2003). Thèse de doctorat. *Effet laser en microcavités symétriques et asymétriques*. École Normale Supérieure de Cachan.
- Bergeron, S. (2010). Mémoire de maîtrise. *Microcavités diélectriques circulaires et applications*. École Polytechnique de Montréal.
- Brabec, J. C., Sariciftci, N. S., & Hummelen, J. C. (2001). Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 11(1).
- Bradley, M. S., & Bulovic, V. (2010). Intracavity optical pumping of J-aggregate microcavity exciton polaritons. *Physical Review B*, 82(033305).
- Bures, J. (2009). *Optique guidée*. Presses Internationales Polytechnique.
- Campoy-Quiles, M., Sims, M., Etchgoïn, P. G., & Bradley, D. D. (2006). Thickness-Dependent Thermal Transition Temperatures in Thin Conjugated Polymer Films. *Macromolecules*, 39, 7673-7680.
- Chang, J.-F., Gwinner, M. C., Caironi, M., Sakanoue, T., & Sirringhaus, H. (2010). Conjugated-Polymer-Based Lateral Heterostructures Defined by High-Resolution Photolithography. *Advanced Functional Materials*, 20, 2825-2832.
- Chen, R., Bo Ling, Xiao Wei Sun, & Han Dong Sun. (2011). Room Temperature Excitonic Whispering Gallery Mode Lasing from High-Quality Hexagonal ZnO Microdisks. *Advanced Materials*, 23, 2199–2204.
- Cornell, E. A., & Wieman, C. E. (2001, Decembre 8). *Nobel Lecture*.
- De Bettignies, R. (2003). Thèse de doctorat. *Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués*. Université d'Angers.

- Didraga, C., & Knoester, J. (2004). Excitons in tubular molecular aggregates. *Journal of luminescence*, 110, 239-245.
- Egorov, V. (2009). Theorie of the J-Band.
- Faure, S., Brimont, C., Guillet, T., Bretagnon, T., Gil, B., Médard, F., et al. (2009). Relaxation and emission of Bragg-mode and cavity-mode polaritons in a ZnO microcavity at room temperature. *Applied Physics Letter*, 95(121102).
- Frolov, S. V. (1997). Ring microlasers from conducting polymers. *Physical Review B*, 56(8).
- Gierschner, J., Cornil, J., & Egelhaaf, H.-J. (2007). Optical bandgaps of pi-conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Advanced Materials*, 19, 173-191.
- Gorodetsky, M. L., & Ilchenko, V. S. (1994). High-Q optical whispering-gallery microresonators: precession approach for spherical mode analysis and emission patterns with prism couplers. *Optics Communications*, 113, 133-143.
- Gosselin, B. (2009). Mémoire de maitrise. *Anisotropie de la photoluminescence dans des nanostructures organiques chirales*. Université de Montréal.
- Grossman, T., Klinkhammer, S., Hauser, M., Floess, D., Beck, T., Vannahme, C., et al. (2011). Strongly confined, low-threshold laser modes in organic semiconductor microgoblets. *Optics Express*, 19(10).
- Hecht, E. (2005). *Optique*. Pearson.
- Heebner, J. (2008). *Optical Microresonators*. Springer.
- Hladik, J., Chrysos, M., Hladik, P.-E., & Ancarani, L. U. (2009). *Mécanique Quantique*. Dunod.
- Ismail, A. G. (2011). Thèse de doctorat. *Photolithography Patterning of Complementary Organic Circuits*. Université d'Halifax.
- Jager, J.-B., Calvo, V., Delamadeleine, E., Hadji, E., Noé, P., Ricart, T., et al. (2011). High-Q silica microcavities on a chip : From microtoroid to microsphere. *Applied Physics Letter*, 99(181123).



- Kasprzak, J. (2006). Bose–Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(05131), 409-414.
- Kaszprzak, J., Richard, M., André, R., & Le Si Dang, D. (2007). La condensation de Bose-Einstein en phase solide. *Image de la Physique*.
- Kena-Cohen, S., Davanço, M., & Forrest, S. R. (2008). Strong Exciton-Photon Coupling in an Organic Single Crystal Microcavity. *Physical Review Letters*, 101(116401).
- Kippenberg, T. J. (2004). Nonlinear Optics in Ultra-high-Q Whispering-Gallery Optical Microcavities. *Thèse de doctorat*. California Institute of Technologie.
- Kippenberg, T. J., Spillane, S. M., Armani, D. K., & Vahala, K. (2003). Fabrication and coupling to planar high-Q silica disk microcavities. *Applied Physics Letters*, 83(4).
- Kittel, C. (1980). *Physique de l'état solide*. Dunod.
- Knight, J. C., Dubreuil, N., Sandoghdar, V., Hare, J., Lefèvre-Seguin, V., Raimond, J. M., et al. (1995). Mapping whispering-gallery modes in microspheres with a near-field probe. *Optics Letters*, 20(14), 1515-1517.
- Lacroix, S., Bourbonnais, R., Gonthier, F., & Bures, J. (1986). Tapered monomode optical fibers: understanding large power transfer. *Applied Optics*, 25(23), 4421-4425.
- Lidzey, D. G., Bradley, D. D., Skolnick, M. S., Virgili, T., Walker, S., & Whittaker, D. M. (1998). Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, 395.
- Liger, M., Rodger, D. C., & Tai, Y.-C. (2003). Robust Parylene-to-Silicon Mechanical Anchoring. *16th IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst., MEMS'03*, (pp. 602-605). Kyoto, Japan.
- Little, B. E., Chu, S. T., Haus, H. A., Foresi, J., & Laine, J. (1997). Microring resonator channel dropping filters. *Journal of light wave technology*, 15(6), 998-1005.
- Liu, N., Ruseckas, A., Montgomery, N. A., Samuel, I. D., & Turnbull, G. A. (2009). Semiconducting polymer waveguides for end-fired ultra-fast optical amplifiers. *Optics Express*, 17(24).
- Lord Rayleigh. (1912). The problem of the whispering gallery. *Scientific papers*, 5, 617-620.

- Lyon, J. L., Eisele, D. M., Kirstein, S., & Rabe, J. P. (2008). Spectroelectrochemical Investigation of Double-Walled Tubular J-Aggregates of Amphiphilic Cyanine Dye. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 1160-1168.
- Marcilla, R., Mecerreyes, D., Winroth, G., Brovelli, S., Maria del Mar Rodriguez Yebra, & Cacialli, F. (2010). Light-emitting electrochemical cells using polymeric ionic liquid/polyfluorene blends as luminescent material. *Applied Physics Letters*, 96(043308).
- Meng, E., Li, P.-Y., & Tai, Y.-C. (2008). Plasma removal of Parylene C. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(045004).
- Ngô, C., & Ngô, H. (2008). *Physique statistique*. Dunod.
- Polson, R. C., Vardeny, Z. V., & Chinn, D. A. (2002). Multiple resonances in microdisk lasers of p-conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, 81(9).
- Pugzlys, A., Hania, P. R., Augulis, R., Duppen, K., & Van Loosdrecht, P. (2006). Cylindrical Aggregates of 5,5',6,6'-Tetrachlorobenzimidazole carbocyanine Amphiphilic Derivatives: Structure-Related Optical Properties and Exciton Dynamics. *International journal of photoenergy*, 2006, 1-9.
- Ramsdale, C. M., & Greenham, N. C. (2003). The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, L29-L34.
- Redding, B., Marchena, E., Creazzo, T., Shi, S., & Prather, D. W. (2010). Comparison of raised-microdisk whispering gallery-mode characterization techniques. *Optics Letters*, 35(7), 998-1000.
- Saidi, S. (2005). Thèse de doctorat. *Étude d'une nouvelle classe de billards inhomogènes*. Université Paris VI.
- Sardone, L., Sabitini, C., Latini, G., Barigelletti, F., Marletta, G., Cacialli, F., et al. (2007). Scanning force microscopy and optical spectroscopy of phase-segregated. *Journal of Material Chemistry*, 17, 1387-1391.
- Schiller, S., & Byer, R. L. (1991). High-resolution spectroscopy of whispering gallery modes in large dielectric sphere. *Optics Letters*, 16(15).

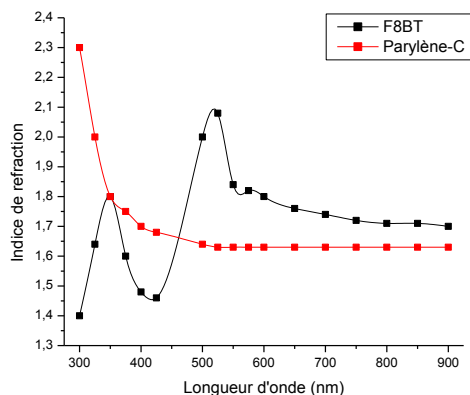
- Sheppard, S. E. (1942). The Effects of Environment and Aggregation on the Absorption Spectra of Dyes. *Reviews of modern physics*, 14.
- Skolnick, M. C., Fisher, T. A., & Whittaker, D. M. (1998). Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures. *Semiconductor science technology*, 13, 645-669.
- Snoke, D., & Littlewood, P. (2010). Polariton Condensates. *Physics Today*.
- Sorrentino, C., Toland, J. R., & Search, C. P. (2012). Ultra-sensitive chip scale Sagnac gyroscope based on periodically modulated coupling of a coupled resonator optical waveguide. *Optics Express*, 20(1).
- Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letter*, 51(12).
- Tulek, A., Akbulut, D., & Bayindir, M. (2009). Ultralow threshold laser action from toroidal polymer microcavity. *Applied Physics Letters*, 94(203302).
- Vahala, K. (2004). *Optical microcavities*. World Scientific .
- Velha, P., Picard, E., Charvolin, T., Hadji, E., Rodier, J., Lalanne, P., et al. (2007). Ultra-High Q/V Fabry-Perot microcavity on SOI substrate. *Optics Express*, 15(24), 16090-16096.
- Verbert, J., Mazen, F., Charvolin, T., Picard, E., Calvo, V., Noé, P., et al. (2005). Efficient coupling of Er-doped silicon-rich oxide to microdisk whispering gallery modes. *Applied Physics Letters*, 86.
- Vollmer, F., Arnold, S., & Keng, D. (2008). Single virus detection from the reactive shift of a whispering-gallery mode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(52), 20701–20704.
- Wenger, B., Tétreault, N., Welland, M. E., & Friend, R. H. (2010). Mechanically tunable conjugated polymer distributed feedback lasers. *Applied Physics Letters*, 97(193303).
- Winfield, J. M., Donley, C. L., Friend, R. H., & Kim, J.-S. (2010). Probing thin-film morphology of conjugated polymers by Raman Spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 107(024902).
- Xia, A. R., Heliotis, G., Stavrinou, P. N., & Bradley, D. D. (2005). Polyfluorene distributed feedback lasers operating in the green-yellow. *Applied Physics Letters*, 87(031104).

- Xia, R., Heliotis, G., Hou, Y., & Bradley, D. D. (2003). Fluorene-based conjugated polymer optical gain media. *Organic Electronics* 4, 165-177.
- Zamfirescu, M., Kavokin, A., Gil, B., Malpuech, G., & Kaliteevski, M. (2002). ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers. *Physical revue B*, 65.

## ANNEXE 1 – POLYMÈRES UTILISÉS

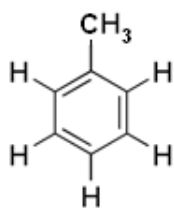
### Indices de réfraction

Les indices de réfractifs des différents matériaux utilisés sont présentés sur le graphe suivant, pour le F8BT l'indice a été pris de la référence suivante (Ramsdale & Greenham, 2003):

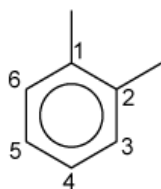


### Solvants utilisés

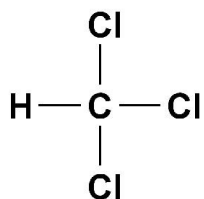
#### Forme de la molécule



Toluène



Xylène



Chloroforme

### Propriétés

	Formule chimique	Point d'ébullition	Tension de surface à 20°C	Masse volumique
Toluène	$C_6H_5 - CH_3$	111°C	28.4 mN/m	0.867 g/ml
Xylène	$C_6H_4 - (CH_3)_2$	~ 140°C	~29.5 mN/m	~ 0.87 g/ml
Chloroforme	$CH - Cl_3$	61°C	27.5 mN/m	1.498 g/ml

**FLUORENE COPOLYMER**  
**ADS133YE**
**INTRODUCTION**

American Dye Source, Inc. offers from gram to kilogram quantity conjugated polymers, which are derived from benzothiazole, carbazole fluorene, phenylene, phenylene-vinylene and thiophene. We supply these products in solid forms or in solutions.

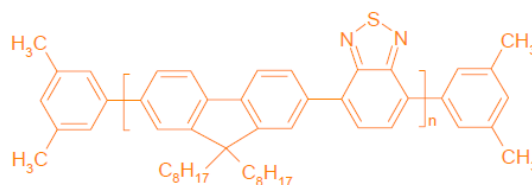
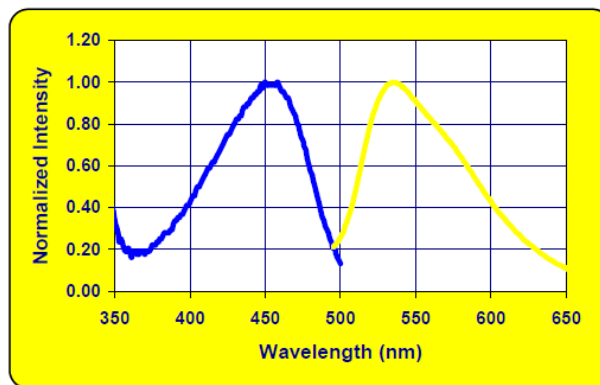
**DESCRIPTION**

**ADS133YE** is Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-1,4-benzo-{2,1'-3}-thiadiazole)].

**ADS133YE** is highly soluble in toluene and tetrahydrofuran. **ADS133YE** can be used for fabrication of light emitting displays, organic solar cells and biosensors.

**TECHNICAL DATA**

- Appearance: Yellow powder
- Molecular weights: 10,000 – 30,000
- Absorption maximum: 450 nm
- Photoluminescent maximum: 535 nm
- Storage: under Nitrogen atmosphere

**STRUCTURE**

**SPECTRA**


Absorption and emission spectra of **ADS133YE** film on ITO glass.

**CONTACT INFORMATION**

**American Dye Source, Inc.**  
 555 Morgan Boulevard  
 Baie d'Urfe, Quebec, Canada H9X 3T6  
 Tel. 514 457-0070  
 Fax 514 457-0071  
 Website: [www.adsdyes.com](http://www.adsdyes.com)  
 E-mail: [info@adsdyes.com](mailto:info@adsdyes.com)

**DISCLAIMER**

The information in this bulletin is believed to be accurate, but all recommendations are made without warranty since the conditions of use are beyond the control of American Dye Source, Inc. The listed properties are illustrative only, and not product specifications. American Dye Source, Inc. disclaims any liability in connection with the use of the information, and does not warrant against infringement by reason of the use of its products in combination with other material or in any process.